UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE
ET DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE

N° d'ordre
A. O. 9 405

# THESE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE SAINT-JERÔME

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard MIRABEL
Maître ès-Sciences
Ingénieur I.P.S.O.I.

## RELATION ENTRE LA STRUCTURE ET L'ACTIVITE CATALYTIQUE DU CHLORURE FERRIQUE DANS LE CADRE DE LA DESHYDROCHLORATION DES POLYCHLORETHANES.

*Soutenue le 19 Janvier 1974 devant la Commission d'Examen*

MM. J. METZGER — *Président*

J.M. SURZUR
P. FILLET
J. RIESS
L. LENA — *Examinateurs*

- 1974 -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547005_0009

UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE
ET DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE

THESE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE SAINT-JERÔME

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard MIRABEL
Maître ès-Sciences
Ingénieur I.P.S.O.I.

# RELATION ENTRE LA STRUCTURE ET L'ACTIVITE CATALYTIQUE DU CHLORURE FERRIQUE DANS LE CADRE DE LA DESHYDROCHLORATION DES POLYCHLORETHANES.

*Soutenue le 19 Janvier 1974 devant la Commission d'Examen*

MM. J. METZGER — *Président*

J.M. SURZUR
P. FILLET
J. RIESS
L. LENA — *Examinateurs*

- 1974 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

*à mon épouse,*
*à mes parents.*

" Qu'est-ce que la Science ?
C'est avant tout une classification, une façon de rapprocher des faits que les apparences séparaient .....

La Science , en d'autres termes , est un système de relations. "

H. POINCARE.

Le travail présenté, ici, a été effectué à l'Institut de Pétroléochimie et de Synthèse Organique Industrielle, sous la direction de Monsieur le Professeur J. METZGER, dans le cadre d'un contrat de recherche avec la Société RHONE-PROGIL.

Que Monsieur le Professeur J. METZGER, trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour l'aide efficace et éclairée qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ces travaux.

Je tiens à remercier Messieurs C. KAZIZ, M. RIOU, F. MULLER et Y. CORREIA de la Société Rhône-Progil, pour l'intérêt constant qu'ils ont porté à ce travail et pour les précieux conseils qu'ils m'ont donnés.

Je remercie Messieurs les Professeurs J.M. SURZUR de l'Université d'Aix-Marseille III et J. RIESS de l'Université de Nice, ainsi que Monsieur P. FILLET, Directeur de Recherche de la Société Rhône-Progil pour l'honneur qu'ils me font de juger cette thèse.

Que Monsieur L. LENA, Maître-Assistant à l'Institut qui m'a patiemment guidé dans la réalisation de ce travail, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Qu'il me soit également permis de remercier Madame MITSCHI pour la qualité de son travail de dactylographie.

Enfin que tous, chercheurs et personnel de l'Institut, soient certains de ma reconnaissance pour leur amicale collaboration.

# SOMMAIRE


Pages

INTRODUCTION ..... 4

Bibliographie ..... 8

CHAPITRE I :

STRUCTURE DU CHLORURE FERRIQUE EN SOLUTION DANS LES SOLVANTS CHLORES ..... 9

1 - Généralités ..... 10

1.1 - Structure du chlorure ferrique en solution aqueuse ..... 10

1.2 - Structure du chlorure ferrique en solution organique ... 12

2 - Etude au laboratoire ..... 14

2.1 - Solubilité du chlorure ferrique dans les solvants chlorés 14

2.1.1. Solubilité du chlorure ferrique dans divers polychloréthanes en présence d'eau ..... 14

2.1.2. Solubilité du chlorure ferrique dans le tétrachloréthane-1122 en présence de divers solvants donneurs .. 19

2.2 - Etude conductimétrique ..... 23

2.3 - Mesure de la masse moléculaire moyenne ..... 25

2.4 - Etude spectroscopique ..... 27

2.4.1. Spectres I.R. ..... 27

- Etude qualitative ..... 27
- Etude quantitative ..... 28

2.4.2. Spectres U.V. ..... 30

- Généralités ..... 30
- Résultats ..... 31

2.5 - Conclusion ..... 34

Bibliographie ..... 35

CHAPITRE II :

ACTIVITE DU CHLORURE FERRIQUE DANS LA REACTION DE DESHYDROCHLORATION DES POLYCHLORETHANES ..... 38

1 - Réactivité des polychloréthanes vis-à-vis du chlorure ferrique ..... 39

Pages

2 - Etude cinétique de la déshydrochloration du tétrachloréthane-1112 en présence de chlorure ferrique ..... 42

2.1 - Equation globale de la cinétique ..... 42

2.2 - Ordre par rapport au tétrachloréthane-1112 ..... 43

2.3 - Influence de la réaction inverse ..... 45

2.4 - Ordre par rapport au chlorure ferrique ..... 45

2.5 - Influence de l'eau sur la catalyse ..... 48

2.6 - Déshydrochloration du tétrachloréthane-1112 en présence de chlorure ferrique dissous ..... 50

2.7 - Influence du solvant sur la vitesse de déshydrochloration du tétrachloréthane-1112 ..... 51

2.8 - Analyse des résultats ..... 53

3 - Etude cinétique de la déshydrochloration du tétrachloréthane-1112 en présence de chlorure ferrique et de diverses bases de Lewis ..... 54

3.1 - Influence du rapport $FeCl_3$ / B ..... 54

3.1.1. Dioxanne ..... 55
3.1.2. Acide acétique ..... 55
3.1.3. Aldéhyde benzoïque ..... 57
3.1.4. Benzonitrile ..... 57

Discussion ..... 58

3.2 - Influence, en présence d'un excès de chlorure ferrique, de la concentration en base de Lewis ..... 58

3.2.1. Bases de Lewis qui conduisent à un complexe insoluble 58
3.2.2. Bases de Lewis qui forment avec le chlorure ferrique un complexe soluble ..... 59

Discussion ..... 64

Bibliographie ..... 66

CHAPITRE III :

PROPOSITION D'UN MECANISME ..... 67

1 - Rappel des principaux résultats ..... 68

2 - Proposition d'un schéma réactionnel ..... 69

3 - Proposition d'un mécanisme ..... 77

3.1 - Généralités ..... 77

3.2 - Déshydrochloration des polychloréthanes en présence de chlorure ferrique ..... 80

- Relation entre ces mécanismes et la réactivité des divers polychloréthanes ..... 81
. Mécanisme $E_2$ ..... 81
. Mécanisme $E_1$ ..... 81

Bibliographie ..... 88

CHAPITRE IV :

PARTIE EXPERIMENTALE ..... 90

1 - Solvants et produits ..... 91

2 - Dosages ..... 92

2.1 - Dosage de l'eau ..... 92

2.2 - Dosage du chlorure ferrique ..... 92

3 - Structure du chlorure ferrique dans les solvants chlorés ..... 93

3.1 - Mesures de solubilité ..... 93

3.2 - Mesures conductimétriques ..... 93

3.3 - Mesures de la masse moléculaire moyenne ..... 93

3.4 - Mesures spectroscopiques ..... 95

3.4.1. Spectres I.R ..... 95

3.4.2. Spectres U.V ..... 97

4 - Etude cinétique ..... 99

4.1 - Appareillage ..... 99

4.2 - Mode opératoire ..... 99

4.3 - Analyses chromatographiques en phase gazeuse ..... 101

CONCLUSION ..... 102

-oOo-

# * INTRODUCTION

La déshydrochloration des composés organiques polychlorés a pris une grande importance industrielle car elle conduit à toute une série de produits économiquement intéressants : solvants, monomères, insecticides, plastifiants et intermédiaires de synthèse.

La réaction peut être effectuée selon trois techniques :

1) Déshydrochloration thermique et catalytique en phase vapeur ;
2) Déshydrochloration en phase liquide par action de substances basiques ;
3) Déshydrochloration en phase liquide par action de catalyseurs du type acide de Lewis.

La première méthode correspond au procédé industriel le plus couramment utilisé pour produire des oléfines à partir des composés chlorés saturés. La réaction s'effectue en phase vapeur et à des températures relativement élevées (300 à 500° C) en présence ou non de catalyseurs tels que :

- Oxydes métalliques : $Al_2O_3$ , $TiO_2$ , $ThO_2$ ....
- Sels métalliques : $CaSO_4$, $BaCl_2$ .....

Cette méthode présente, à des degrés divers, les inconvénients liés à l'application de températures relativement élevées et au fait que la réaction se produit en phase vapeur ; à savoir :

- Une mauvaise sélectivité. Les réactions secondaires induisent en outre, dans la plupart des cas, une désactivation du catalyseur.;

- Des dépenses importantes d'énergie calorifique à un niveau thermique élevé ;

- Une réaction incomplète nécessitant le recyclage du chlorure n'ayant pas réagi.

La réaction en phase liquide permettra d'éliminer en grande partie ces inconvénients.

Toutefois, l'action en phase liquide de substance basique ($NaOH$, $KOH$, $Na_2CO_3$....) présente un inconvénient particulier qui correspond à la perte de l'acide chlorhydrique formé. En effet, cet acide est consommé par la base et n'est pas disponible sous forme de sous-produit commercialisable.

La déshydrochloration par action de catalyseurs du type acide de Lewis qui s'effectue en phase liquide permet, par contre, la récupération de l'acide chlorhydrique formé. Ce sera donc la méthode de choix pour l'élaboration des oléfines chlorées.

Le rôle joué par les acides de Lewis dans cette réaction a donné lieu à de nombreuses controverses. Pendant longtemps, leur action a été assimilée à une ionisation du chlorure d'alkyle suivant l'équilibre :

$$R-Cl + M X_n \rightleftharpoons R^+ \left[ M X_n Cl \right]^-$$

En fait, de nombreux auteurs ont maintenant montré que l'étape initiale de cette action est constituée par la formation d'un complexe du type (1 - 6) :

$$R-Cl + M X_n \rightleftharpoons R-Cl \rightarrow M X_n$$

Ce complexe, dans lequel la liaison R-Cl n'est pas dissociée, favoriserait la réaction d'élimination :

La participation des acides de Lewis au déroulement de la réaction semble être en fait plus complexe que ne l'indique ce mécanisme. En effet, dans la déshydrochloration des chlorures d'alkyle secondaires par le chlorure stannique, LEPRINCE (7) a mis en évidence le rôle cocatalytique de l'acide acétique. En absence d'acide acétique, il pense que l'acide chlorhydrique, extrait du chlorure d'alkyle, agit comme cocatalyseur.

Cette réaction est, en outre, très spécifique. Dans la déshydrochloration des polychloréthanes par le chlorure ferrique, HILL et DANCE (8) constatent que les composés qui possèdent le groupement trichlorométhyle sont déshydrochlorés alors que les autres restent stables. Ils signalent, en outre, mais sans preuve formelle que seul le chlorure ferrique dissous est efficace et que des traces d'eau ou d'alcools nuisent à la catalyse. Remarquons toutefois que le chlorure d'aluminium, qui est un acide de Lewis plus fort que le chlorure ferrique, permet de déshydrochlorer l'ensemble des polychloréthanes (9).

Notons , par ailleurs, que l'oléfine formée peut,suivant les conditions opératoires,soit rester stable , soit être polymérisée (10 - 12). Dans le cas de la déshydrochloration du trichloréthane-111 et du tétrachloréthane-1112 l'utilisation du chlorure d'aluminium est défavorable car l'oléfine formée est aussitôt polymérisée (8, 11, 12). Cette polymérisation peut être évitée par l'emploi d'un catalyseur moins puissant tel que le chlorure ferrique (8). Certains auteurs préconisent l'emploi de catalyseurs plus complexes à base de chlorure d'aluminium et de dérivés nitrés (11) ou de chlorure ferrique et de dérivés nitrés (13).

Nous nous proposons d'étudier la réaction de déshydrochloration en présence de chlorure ferrique des polychloréthanes et plus particulièrement du tétrachloréthane-1112.

Le tétrachloréthane-1112 est obtenu industriellement comme sous-produit de la chloration de l'éthylène. Il ne présente aucun intérêt commercial , par contre son dérivé déshydrochloré, le trichloréthylène,a une importance industrielle qu'il est inutile de souligner.

Cette étude , qui fait suite au travail de GARRO (14) sur la chloration du trichloréthylène en présence de chlorure ferrique, constitue en outre, une approche intéressante de l'activité catalytique du chlorure ferrique, catalyseur très utilisé industriellement dans la chimie des solvants chlorés.

Notre étude porte sur les domaines suivants :

- Etude de la structure du chlorure ferrique en solution dans les solvants chlorés ;
- Etude cinétique de la déshydrochloration des polychloréthanes en présence de chlorure ferrique ;
- Etude cinétique de la déshydrochloration du tétrachloréthane-1112 en présence de chlorure ferrique et de diverses bases de Lewis.

Les résultats obtenus permettront de montrer qu'il s'agit d'une réaction de catalyse homogène et de préciser le rôle complexe des bases de Lewis sur l'activité du chlorure ferrique. Dans un dernier chapitre, nous proposerons un mécanisme pour la réaction de déshydrochloration des polychloréthanes en présence de chlorure ferrique.

-oOo-

# BIBLIOGRAPHIE


1 - G.A. OLAH
"Friedel Crafts and related reactions", vol. I et II.
Interscience publishers, N.Y., 1963.

2 - H.C. BROWN, L.P. EDDY, R. WONG
J. amer. chem. Soc. 1953, 75, 6275.

3 - H.C. BROWN, W.J. WALLACE
J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 6279.

4 - R. WONG, H.C. BROWN
J. Inorg. Nucl. Chem. 1955, 1, 402.

5 - C.R. SMOOT, H.C. BROWN
J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 6245.

6 - Brevet Japan 1962, 4989 (67).

7 - P. LEPRINCE, F. COSSEMANT, G. LIMIDO
Brevet Fr. 1956, 1 111 545.
Brevet Brit. 1959, 807 501.

8 - H. HILL, E.L. DANCE
Brevet U.S. 1952, 2 593 451.

9 - A. SUZUKI, H. IWATA, J. NAKAMURA
Kogyo, Kagaku. Zasshi, 1966, 69, 1903.

10 - Brevet U.S., 1949, 2 490 973.

11 - Brevet U.S., 1967, 3 304 336.

12 - A.E. KULIKOVA, N.K. TAIKOVA
Zh. Org. Khim. 1969, 5, 1953.

13 - Brevet Brit., 1972, 1 281 278.

14 - Y. GARRO
Thèse Docteur-Ingénieur, Marseille 1971.


-oOo-

* CHAPITRE I :

# STRUCTURE DU CHLORURE FERRIQUE EN SOLUTION DANS LES SOLVANTS CHLORES.

## 1 - GENERALITES.

Les acides de Lewis ($MX_n$) réagissent avec les solvants donneurs d'électrons (B :) pour former des complexes du type :

$$B : + MX_n \rightleftharpoons B : MX_n$$

Dans le cas du chlorure ferrique, de nombreux complexes avec des chlorures d'alkyle (1), des alcools (2), des éthers (3 - 7), des esters (8), des cétones (9), des aldéhydes (10), des acides carboxyliques (11), des nitriles (12), des amides (13) et des amines (14 - 15) ont été isolés à l'état solide.

Ces complexes correspondent généralement à des stœchiométries 1 : 1 ($FeCl_3 : B$) , 1 : 2 ($FeCl_3 : (B)_2$) ou 1 : 3 ($FeCl_3 : (B)_3$). Des complexes de stœchiométrie 1 : 1, 5 ont aussi été isolés ; notamment dans le cas du diméthylformamide et du diméthylsulfoxide (16).

Les complexes les plus couramment obtenus correspondent à la stœchiométrie 1 : 2. Par décomposition thermique, ils peuvent, dans certains cas, conduire au complexe 1 : 1 correspondant (4).

Les complexes 1 : 1 sont généralement moins stables que leurs homologues supérieurs. Ils tendent en effet, à s'hydrater rapidement (16) ; en outre, en présence d'un excès de solvant donneur, ils conduisent à un complexe de stœchiométrie supérieure.

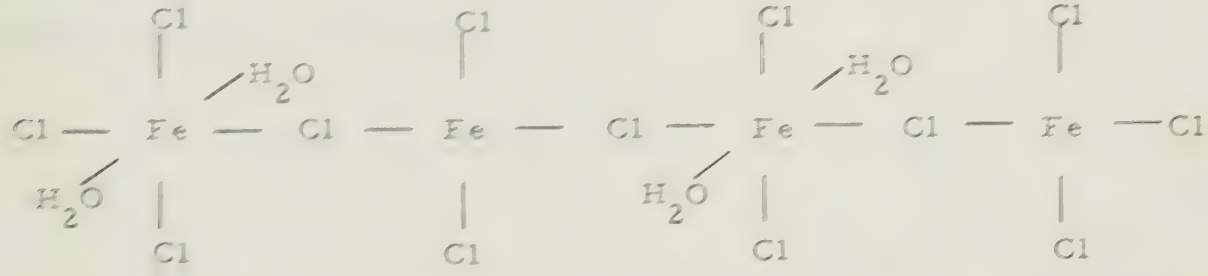
Le chlorure ferrique présente, par ailleurs, la particularité d'être fortement soluble à la fois dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques.

La structure des espèces présentes en solution n'a été que peu étudiée. Quelques renseignements intéressants ont toutefois pu être obtenus au cours de ces dernières années :

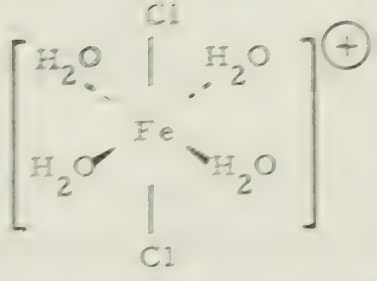
### 1.1 - Structure du chlorure ferrique en solution aqueuse.

BRADY (17) a montré, par des études de diffraction des rayons X en solution concentrée ainsi que par des études spectrales (visible, proche infra-rouge) que la structure du chlorure ferrique en solution aqueuse

concentrée est directement fonction de l'acidité du milieu. En solution neutre le fer serait essentiellement octaédrique alors qu'en solution acide l'auteur propose l'existence d'un polymère avec alternance d'unités $FeCl_4$ tétraédrique et $FeCl_4(H_2O)_2$ octaédrique :



LIND (18) a examiné, par ailleurs, la structure cristalline de l'hexahydrate $FeCl_3, 6H_2O$. Dans ce solide, le fer a une structure octaédrique déformée ; deux ions $Cl^-$ sont en position trans et quatre molécules d'eau en position cis.



Cette structure, en accord avec les résultats de Brady, peut être extrapolée au cas des solutions aqueuses neutres et concentrées.

L'analyse spectrale du chlorure ferrique en solution aqueuse (17 - 21) et non aqueuse (21 - 22) pour de faibles concentrations et en présence d'un excès d'ions $Cl^-$ introduits par addition de Li Cl ou de H Cl) indique que dans ces conditions, la principale espèce formée est $FeCl_4^-$.

WOODWARD et TAYLOR (27) ont montré par spectrographie Raman que dans cette espèce le fer a une structure tétraédrique.

## 1.2 - Structure du chlorure ferrique en solution organique.

Des études conductimétriques, spectroscopiques (ultra-violet, visible, infra-rouge) et de résonance paramagnétique électronique ont permis de mettre en évidence, dans la plupart des solvants organiques, l'existence de l'équilibre suivant (21, 29 - 33).

$$2\ Fe\ Cl_3 \rightleftharpoons Fe\ Cl_2^+ + Fe\ Cl_4^-$$

Dans les solvants à constante diélectrique élevée et à fort pouvoir donneur d'électrons (diméthylsulfoxyde (29), N-méthylformamide, formamide (21), N-méthylacétamide (29) ) la formation d'autocomplexe n'est pas observée ; on observe l'ionisation :

$$Fe\ Cl_3 \rightleftharpoons Fe\ Cl_2^+ + Cl^-$$
$$Fe\ Cl_2^+ \rightleftharpoons Fe\ Cl^{++} + Cl^-$$
$$Fe\ Cl^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + Cl^-$$

Il est généralement admis que dans les espèces cationiques le fer présente une structure octaédrique, des molécules de solvant intervenant au niveau de la première sphère de coordination : $(Fe\ Cl_2\ S_4)^+$, $(Fe\ Cl\ S_5)^{++}$ ... C'est ainsi qu'en solution dans le dichloréthane et en présence de pyridine, GUTMANN (33) observe l'équilibre :

$$2\ Fe\ Cl_3 + 4\ py \rightleftharpoons (Fe\ Cl_2\ py_4)^+ , (Fe\ Cl_4)^-$$

Notons que l'espèce neutre peut exister sous une forme monomère solvatée dans les solvants bons donneurs d'électrons ( $Fe\ Cl_3\ .\ S_x$) et sous une forme dimère (double pont chlore $Cl_2\ Fe\begin{smallmatrix}\diagup Cl \diagdown \\ \diagdown Cl \diagup\end{smallmatrix} Fe\ Cl_2$ ) dans les solvants faiblement donneurs d'électrons .... (34, 35). L'existence de cette forme dimère a été récemment mise en évidence dans les solutions méthanoliques concentrées (36).

La structure du chlorure ferrique en solution dans les solvants chlorés n'a pas été étudiée. On peut toutefois penser, d'après les résultats bibliographiques, que dans ces solvants, qui sont de faibles donneurs d'électrons, les espèces présentes en solution satisferont à un équilibre du type :

$$Fe_2\ Cl_6 \rightleftharpoons (Fe\ Cl_2)^+ + (Fe\ Cl_4)^-$$

-oOo-

## 2 - ETUDE AU LABORATOIRE.

Nous avons voulu, comme premier objectif, préciser la structure du chlorure ferrique en solution dans les polychloréthanes, plus particulièrement dans le tétrachloréthane symétrique ($T_4S$), en présence de divers solvants donneurs d'électrons. Ces systèmes binaires ($T_4$ S + B) seront utilisés comme solvant du tétrachloréthane-1112 dans l'étude cinétique ultérieure.

Nous avons successivement approché la détermination de cette structure par des :

- Mesures de solubilité ;
- Mesures conductimétriques ;
- Mesures de masse moléculaire moyenne ;
- Mesures spectroscopiques.

### 2.1 - Solubilité du chlorure ferrique dans les solvants chlorés.

D'après GARRO (16), la solubilité du chlorure ferrique dans les solvants chlorés peut être affectée par les traces d'eau contenues dans ces solvants. Nous avons donc étudié dans un premier temps, la solubilité du chlorure ferrique dans divers polychloréthanes en fonction de leur teneur en eau.

#### 2.1.1. Solubilité du chlorure ferrique dans divers polychloréthanes en présence d'eau.

Le mode opératoire utilisé pour la mesure de ces différentes solubilités sera décrit ultérieurement dans le Chapitre IV : " Partie Expérimentale ".

- Tétrachloréthane-1112.

Nous avons mesuré la solubilité du chlorure ferrique pour diverses teneurs en eau. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant :

| $H_2O$ mmoles/l. | 1,8 | 7,35 | 12,9 | 24 | 35,1 |
|---|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ gr/l. | 0,5 | 0,48 | 0,47 | 0,61 | 0,48 |

La solubilité du chlorure ferrique dans le tétrachloréthane-1112 est sensiblement indépendante de la teneur en eau de celui-ci ; elle est de l'ordre de 0,50 gr./l. (soit environ 3 mmoles/l.).

- Tétrachloréthane-1122.

Nous avons mesuré la solubilité du chlorure ferrique pour diverses teneurs en eau et pour deux températures :

★ Température = 20° C.

| $H_2O$ mmoles/l. | 1,7 | 7,2 | 18,3 | 40,5 |
|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ gr/l. | 0,95 | 1,25 | 1,04 | 1,15 |

La solubilité du chlorure ferrique dans le tétrachloréthane-1122 à 20° C est sensiblement indépendante de la teneur en eau ; elle est de l'ordre de 1,1 gr/l. (soit environ 7 mmoles/l.).

Remarque : Cette solubilité reste inchangée pour du tétrachloréthane-1122 saturé en acide chlorhydrique.

★ Température = 87° C.

| $H_2O$ mmoles/l. | 1,5 | 1,7 | 7 | 18,1 | 40,3 |
|---|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ gr/l. | 2,2 | 2,1 | 2,7 | 3,5 | 5,6 |

A 87° C, la solubilité du chlorure ferrique dans le tétrachloréthane-1122 augmente légèrement avec la teneur en eau .

- Trichloréthane-112.

| $H_2O$ mmoles/l. | 1,5 | 12,6 | 23,7 | 34,8 |
|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ gr/l. | 2,25 | 2,15 | 2,4 | 2,35 |

La solubilité du chlorure ferrique dans le trichloréthane-112 est indépendante de la teneur en eau. Elle est de l'ordre de 2,3 gr./l. (soit environ 14 mmoles/l.).

- Trichloréthane -111.

En présence de chlorure ferrique, ce solvant est déshydrochloré dès la température ambiante. Nous avons effectué les mesures de solubilité pour une température de +4° C. :

| $H_2O$ mmoles/l. | 1,4 | 5,8 | 12,5 | 15,6 |
|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ gr/l. | 0,064 | 0,08 | 0,05 | 0,055 |

La solubilité du chlorure ferrique dans le trichloréthane-111, pour une température de + 4° C., est indépendante de la teneur en eau. Elle est de l'ordre de 0,06 gr/l. (soit environ 0,4 mmole/l.).

Pour permettre la comparaison entre ces résultats et ceux obtenus à 20° C pour les autres solvants, nous avons mesuré la solubilité dans le trichloréthane-112 à + 4° C.. A cette température, la solubilité reste indépendante de la teneur en eau et est de l'ordre de 1,8 gr/l.

- Pentachloréthane.

| $H_2O$ mmoles/l. | 1,6 | 1,24 | 2,6 | 5,8 |
|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ gr/l. | 0,52 | 0,49 | 0,61 | 0,50 |

La solubilité du chlorure ferrique dans le pentachloréthane est indépendante de la teneur en eau ; elle est de l'ordre de 0,5 gr/l. (soit environ 3 mmoles/l.).

- Tétrachlorure de carbone.

| $H_2O$ mmoles/l. | 1,7 | 2,8 | 3,5 | 5,1 |
|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ gr/l. | 0,015 | 0,010 | 0,019 | 0,015 |

La solubilité du chlorure ferrique dans le tétrachlorure de carbone est indépendante de la teneur en eau ; elle est de l'ordre de 0,015 gr/l. (soit environ 0,1 mmole/l.).

- Trichloréthylène.

| $H_2O$ mmoles/l. | 1,2 | 12,3 | 23,4 | 34,5 |
|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ gr/l. | 0,16 | 0,16 | 0,18 | 0,155 |

La solubilité du chlorure ferrique dans le trichloréthylène est indépendante de la teneur en eau . Elle est de l'ordre de 0,16 gr/l. (soit environ 1 mmole/l.).

- Perchloréthylène.

| $H_2O$ mmoles/l. | 1,42 | 12,5 | 23,6 | 34,7 |
|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ gr/l. | 0,06 | 0,04 | 0,09 | 0,05 |

La solubilité du chlorure ferrique dans le perchloréthylène est indépendante de la teneur en eau. Elle est de l'ordre de 0,06 gr/l. (soit environ 0,4 mmole/l.).

- Heptane.

Le chlorure ferrique est insoluble dans l'heptane quelle que soit la teneur en eau.

## DISCUSSION.

Les processus de dissolution des acides de Lewis peuvent être considérés comme des réactions du type accepteur-donneur (32) . La solubilité est essentiellement affectée par le pouvoir donneur ainsi que par les propriétés stériques favorables du solvant ; la constante diélectrique n'ayant,pour sa part, qu'une faible influence.

Nos résultats de solubilité sont en bon accord avec cette interprétation . Pour tous les solvants étudiés, la solubilité du chlorure ferrique est indépendante de la teneur en eau. On obtient le classement suivant, par ordre de solubilité décroissante (Tableau I, page 18) :

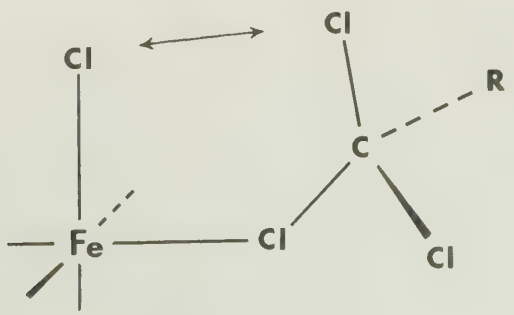
Tableau I

| SOLVANT | $FeCl_3$ gr/l. |
|---|---|
| Trichloréthane-112 | 2,3 |
| Tétrachloréthane-1122 | 1,1 |
| Tétrachloréthane-1112 | 0,5 |
| Pentachloréthane | 0,5 |
| Trichloréthylène | 0,16 |
| Trichloréthane-111 | 0,08 ☆ |
| Perchloréthylène | 0,06 |
| Tétrachlorure de carbone | 0,015 |
| Heptane | 0 |

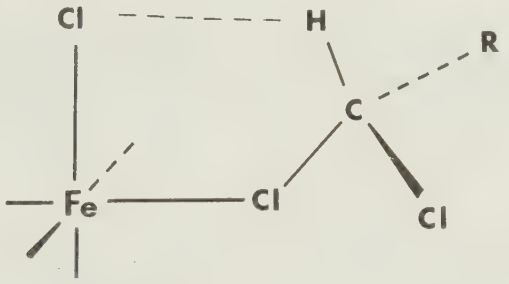
☆ valeur extrapolée de + 4° C à + 20° C.

Solubilité du chlorure ferrique dans divers solvants chlorés.

Le chlorure ferrique est totalement insoluble dans l'heptane qui a un pouvoir donneur nul. En outre, nous remarquons que de tous les polychloréthanes étudiés, c'est le trichloréthane-111 qui a le pouvoir solvant le plus faible. Ceci est en accord avec le fait qu'un chlore d'un groupement trichlorométhyle a un pouvoir donneur plus faible que celui d'un groupement dichlorométhyle ou monochlorométhyle. Un groupement trichlorométhyle a en plus des propriétés stériques moins favorables. En effet, son approche sera génée par suite d'interactions avec les chlores du chlorure ferrique :



Pour les autres groupements, on peut au contraire envisager des interactions formellement analogues à des liaisons hydrogène




qui favoriseront leur approche.

2.1.2 . Solubilité du chlorure ferrique dans le tétrachloréthane-1122 en présence de divers solvants donneurs.

Nous avons mesuré la solubilité du chlorure ferrique pour diverses concentrations en solvant donneur. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau II , page 20. Ils sont visualisés par la courbe I, page 21.

Ces résultats sont sensiblement identiques à ceux que GARRO (16) obtient à partir du dichloréthane-12. En effet, les divers solvants donneurs se divisent ici aussi, en trois groupes :

- Ceux qui augmentent la solubilité mole à mole ;
- Ceux qui laissent la solubilité inchangée (c'est le cas du dioxanne et de la morpholine) ;
- Ceux pour lesquels la solubilité n'est pas liée de manière simple à la teneur en solvant donneur (c'est le cas du nitrométhane et du nitrobenzène).

Il nous semble intéressant de relier ces résultats au pouvoir donneur des divers solvants. Ce pouvoir donneur a été dernièrement mesuré vis-à-vis du pentachlorure d'antimoine par GUTMANN (32) (Tableau III, page 22).

Tableau II

| Dioxanne mmoles/l. | 47 | 94 | 235 |
|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 6,9 | 6,9 | 6,8 |

| Morpholine mmoles/l. | 115 | 230 |
|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 6,4 | 6,7 |

| Nitrométhane mmoles/l. | 37 | 74 | 148 |
|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 11,4 | 16,7 | 31,2 |

| Nitrobenzène mmoles/l. | 39 | 78 |
|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 20 | 32 |

| Acétonitrile mmoles/l. | 38 | 77 | 153 |
|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 48 | 84 | 160 |

| Benzonitrile mmoles/l. | 78 | 98 |
|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 85 | 104 |

| Diméthylformamide mmoles/l. | 103 | 387 |
|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 108 | 397 |

| Diméthyl-acétamide mmoles/l. | 71 | 115 |
|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 77 | 120 |

| Triéthylamine mmoles/l. | 57 | 71 |
|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 70 | 80 |

| Acétate d'éthyle mmoles/l. | 102 | 204 |
|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 107 | 212 |

| Ether mmoles/l. | 20 | 78 |
|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 28 | 84 |

| Tétrahydro-furanne mmoles/l. | 125 | 250 |
|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 133 | 256 |

| Ethanol mmoles/l. | 68 | 137 |
|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 75 | 142 |

| n-Butanol mmoles/l. | 109 |
|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 116 |

| Acétone mmoles/l. | 27 | 54 | 109 | 272 |
|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 36 | 63 | 116 | 284 |

| Méthyl - isobutyl-cétone mmoles/l. | 64 |
|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 71 |

| Aldéhyde benzoïque mmoles/l. | 98 | 294 |
|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 102 | 286 |

| Acétophénone mmoles/l. | 86 |
|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 92 |

| Acide acétique mmoles/l. | 175 | 350 |
|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 180 | 355 |

| Acide benzoïque mmoles/l. | 65 |
|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 70 |

| Triéthylamine mmoles/l. | 57 | | |
|---|---|---|---|
| Aldéhyde benzoïque mmoles/l. | 0 | 59 | 118 |
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 70 | 132 | 188 |

| Benzonitrile mmoles/l. | 78 | | |
|---|---|---|---|
| Acide acétique mmoles/l. | 0 | 105 | 210 |
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 85 | 191 | 294 |

EN ABSENCE DE BASES DE LEWIS, ON A :

$FeCl_3$ = 6,8 mmoles/l.

INFLUENCE DES BASES DE LEWIS SUR LA SOLUBILITE DU CHLORURE FERRIQUE DANS LE TETRACHLORETHANE-1122.

Courbe I

Influence des bases de Lewis sur la solubilité du chlorure ferrique dans le tétrachloréthane-1122.

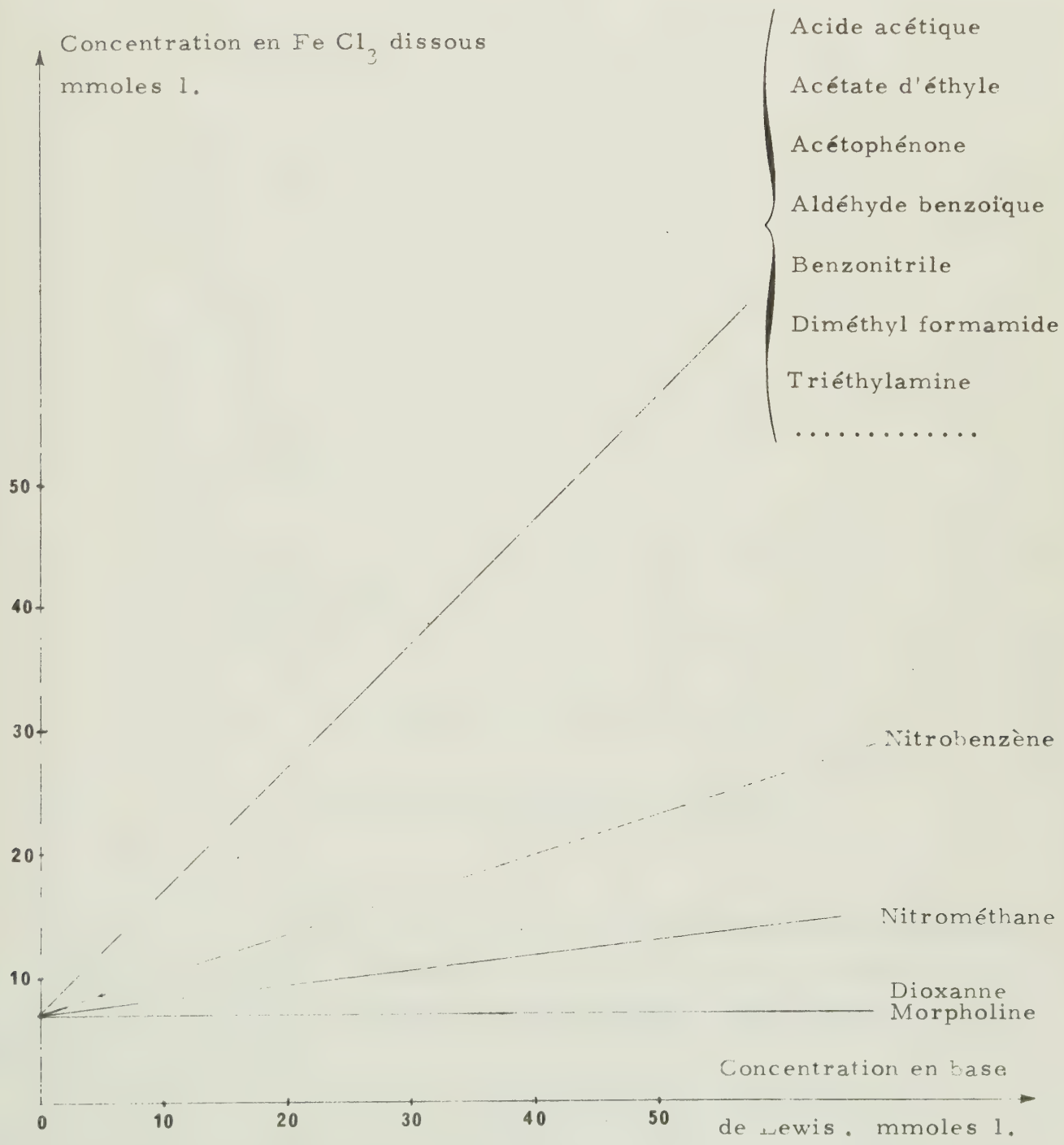


Tableau III

| Solvant | $DN_{Sb\ Cl_5}$ |
|---|---|
| Dichloréthane-12 | 0,1 |
| Nitrométhane | 2,7 |
| Nitrobenzène | 4,4 |
| Anhydride acétique | 10,5 |
| Benzonitrile | 11,9 |
| Acétonitrile | 14,1 |
| Acétone | 17,0 |
| Acétate d'éthyle | 17,1 |
| Eau | 18,0 |
| Ether | 19,2 |
| Tétrahydrofuranne | 20,0 |
| Diméthylformamide | 26,6 |
| NN Diméthylacétamide | 27,8 |
| Diméthylsulfoxide | 29,8 |
| Pyridine | 33,1 |

Pouvoir donneur de divers solvants (32)

On constate que les solvants qui n'augmentent que faiblement la solubilité (nitrométhane, nitrobenzène) sont ceux qui ont le plus faible pouvoir donneur. Le phénomène de solubilisation peut donc être représenté par un équilibre du type :

$$Fe\ Cl_3 + :B \rightleftharpoons Fe\ Cl_3 : B$$

équilibre qui ne sera totalement déplacé vers la droite que pour les solvants suffisamment bons donneurs.

Nous remarquons, en outre, que dans le cas de certains solvants bidentates le complexe formé est insoluble (dioxanne, morpholine) (6).

Cette étude de solubilité montre donc que le chlorure ferrique forme un complexe avec les solvants donneurs ; dans la plupart des cas, il s'agit d'un complexe soluble de stœchiométrie globale 1 : 1.

## 2.2 - Etude conductimétrique.

Nous avons étudié la conductivité des solutions de tétrachloréthane-1122 contenant divers complexes solubles de stœchiométrie 1 : 1. Nous avons étudié en outre, l'influence d'un excès de solvant donneur correspondant à la stœchiométrie globale 1 : 2. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau IV , page 24 .

Tous ces complexes ont une conductivité très faible, comprise entre 0,013 et 1,5 $\Omega^{-1}$ $mole^{-1}$ $cm^{-2}$ ; ils ne peuvent donc exister, en solution dans le tétrachloréthane-1122, que sous forme moléculaire ou sous forme de paire d'ions.

Ce résultat est en bon accord avec le fait que la constante diélectrique du tétrachloréthane-1122 est faible : $\varepsilon^{20°C} = 8,0$.

L'équilibre suggéré par les résultats bibliographiques doit donc être écrit :

$$Fe_2 Cl_6 B_2 S_x \rightleftharpoons (Fe Cl_2 B_2 S_x)^+ , (Fe Cl_4)^-$$

avec B = base de Lewis (solvant donneur)

S = Tétrachloréthane-1122.

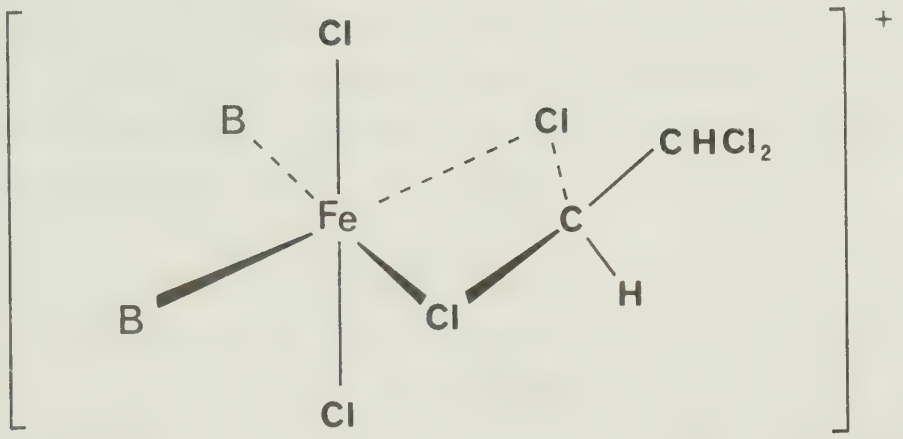
Dans les deux espèces $Fe_2 Cl_6 B_2 S_x$ et $(Fe Cl_2 B_2 S_x)^+$ le fer a une structure octaédrique. Toutefois, nous ne précisons pas le nombre de molécules de tétrachloréthane-1122 qui interviennent au niveau de la première sphère de coordination car elles sont susceptibles de se coordiner par

Tableau IV

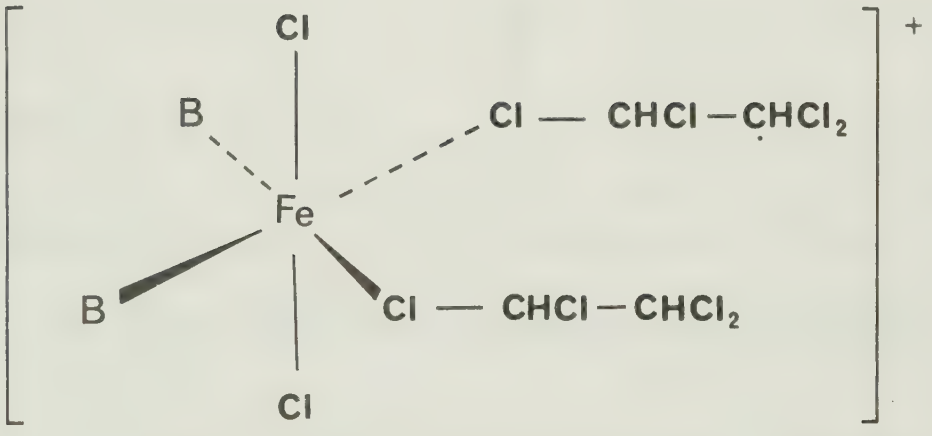
| Solutés | Concentration mole.$l^{-1}$ | Conductivité molaire $\Omega^{-1}$ mole$^{-1}$ cm$^{-2}$ |
|---|---|---|
| $FeCl_3$ | 0,007 | 0,015 |
| $FeCl_3$ (tétrahydrofuranne) | 0,032<br>0,127<br>0,257 | 0,013<br>0,013<br>0,013 |
| $FeCl_3$ (tétrahydrofuranne)$_2$ | 0,032<br>0,127<br>0,257 | 0,056<br>0,063<br>0,072 |
| $FeCl_3$ (aldéhyde benzoïque) | 0,027<br>0,105<br>0,203 | 0,013<br>0,027<br>0,049 |
| $FeCl_3$ (aldéhyde benzoïque)$_2$ | 0,027<br>0,105<br>0,203 | 0,35<br>1,0<br>1,5 |
| $FeCl_3$ (acide acétique) | 0,024<br>0,094<br>0,196 | 0,013<br>0,013<br>0,013 |
| $FeCl_3$ (acide acétique)$_2$ | 0,094 | 0,22 |
| $FeCl_3$ (acétonitrile) | 0,082 | 0,022 |
| $FeCl_3$ (acétonitrile)$_2$ | 0,082 | 0,18 |
| $FeCl_3$ (diméthylformamide) | 0,07 | 0,086 |
| $FeCl_3$ (diméthylformamide)$_2$ | insoluble. | |

Conductivité de divers complexes en solution dans le tétrachloréthane-1122.

un ou plusieurs atomes de chlore. On peut envisager, par exemple, les complexes suivants :




ou




2.3 - Mesure de la masse moléculaire moyenne.

Les complexes entre le chlorure ferrique et divers solvants donneurs en solution dans le tétrachloréthane-1122 sont étudiés à l'aide d'un osmomètre à tension de vapeur Knauer dans le but de déterminer leur degré d'association ou de dissociation.

Les mesures n'ont pu être effectuées que sur les complexes à base de diméthylformamide, de triéthylamine, d'aldéhyde benzoïque et de

tétrahydrofuranne dont les solutions sont stables dans les conditions opératoires. Nous constatons qu'il s'agit là des complexes obtenus avec des solvants donneurs plus puissants que l'eau (32). Dans les autres cas étudiés (acide acétique, acétonitrile), les traces d'eau fatalement présentes en cours de mesure sont susceptibles de déplacer le ligande de la première sphère de coordination ; ceci pourrait être à l'origine de l'instabilité observée. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau V (voir également Chapitre IV , page 93).

Tableau V

| Complexe 1 : 1 | Poids moléculaire | | Poids moléculaire moyen trouvé gr/l. |
|---|---|---|---|
| | Complexe monomère gr/l. | Complexe dimère gr/l. | |
| $Fe\,Cl_3$ (diméthylformamide) | 235, 3 | 470, 6 | 336 |
| $Fe\,Cl_3$ (aldéhyde benzoïque) | 268, 3 | 536, 6 | 536 |
| $Fe\,Cl_3$ (tétrahydrofuranne) | 234, 3 | 468, 6 | 424 |
| $Fe\,Cl_3$ (triéthylamine) | 263, 4 | 526, 8 | 553 |

Masse moléculaire moyenne de divers complexes.

A la seule exception du diméthylformamide, ces résultats sont en très bons accords avec la structure dimère proposée et rendent parfaitement compte de l'équilibre précédent :

$$Fe_2\,Cl_6\,B_2\,S_x \rightleftharpoons (Fe\,Cl_2\,B_2\,S_x)^+ \,,\; (Fe\,Cl_4)^-$$

Remarque :

L'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas d'expliquer le résultat particulier obtenu avec le diméthylformamide.

## 2.4 - Etude spectroscopique.

### 2.4.1. Spectres infrarouge.

- Etude qualitative .

L'étude de solubilité nous a amené à supposer que les solvants donneurs forment des liaisons de coordination en donnant une paire d'électrons à l'atome métallique accepteur. Cette hypothèse peut être vérifiée par une étude en spectroscopie infrarouge . En effet, une telle interaction s'y traduira par des déplacements affectant les bandes de vibration caractéristiques des liaisons proches du centre donneur du coordinat.

Nous avons , pour cela, étudié le spectre infrarouge de certains solvants donneurs oxygénés. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau VI :

Tableau VI

| Complexe | $\nu$ (C=O) $cm^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|
| | Coordinat | Complexe | Dep$^{t}$. |
| $FeCl_3$ (acétone) | 1700 | 1640 | -60 |
| $FeCl_3$ (aldéhyde benzoïque) | 1690 | 1610 | -80 |
| $FeCl_3$ (acide acétique) | 1700 | 1625 | -75 |
| $FeCl_3$ (diméthyl formamide) | 1672 | 1650 | -22 |
| $FeCl_3$ (diméthylacétamide) | 1650 | 1620 | -30 |

Mise en évidence par spectroscopie I.R. de l'interaction entre $FeCl_3$ et divers solvants donneurs oxygénés en solution dans le tétrachloréthane-1122.

On observe, dans tous les cas, un déplacement vers les basses fréquences de la bande de vibration $\nu_{c=o}$ ainsi qu'un net élargissement de cette bande. Comme de nombreux auteurs l'ont déjà montré (37 - 41), de tels déplacements indiquent la diminution de l'ordre de ces liaisons imputable à la complexation et laissent supposer une fixation de ces coordinats sur le métal par l'intermédiaire de l'oxygène du groupement carbonyle.

- Etude quantitative.

Nous avons effectué cette étude dans le but de déterminer le nombre de molécules susceptibles de se coordiner au chlorure ferrique en présence d'un excès de solvant donneur.

Nous avons essentiellement étudié le cas du tétrahydrofuranne dont le bande de vibration $\nu_{c-o-c}$ à 1060 $cm^{-1}$ est bien distincte des bandes d'absorption du solvant (tétrachloréthane symétrique). Elle disparaît lors de la complexation. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau VII et sont visualisés par la courbe II, page 29.

Tableau VII

| $[FeCl_3]$ moles/l. | $[THF]_{totale}$ moles/l. | $n = \frac{[THF]}{[FeCl_3]}$ | $[THF]_{libre}$ moles/l. |
|---|---|---|---|
| 0,25 | 0,25 | 1 | 0 |
| 0,25 | 0,50 | 2 | 0 |
| 0,25 | 0,75 | 3 | 0,24 |
| 0,25 | 1 | 4 | 0,42 |
| 0,25 | 1,25 | 5 | 0,64 |

Etude I.R. de la nature du complexe formé en présence d'un excès de T H F

Ces résultats indiquent qu'en présence d'un excès de tétrahydrofuranne on forme un complexe soluble de stœchiométrie 1 : 2. D'après l'équilibre précédent, un tel complexe peut être formellement représenté par:

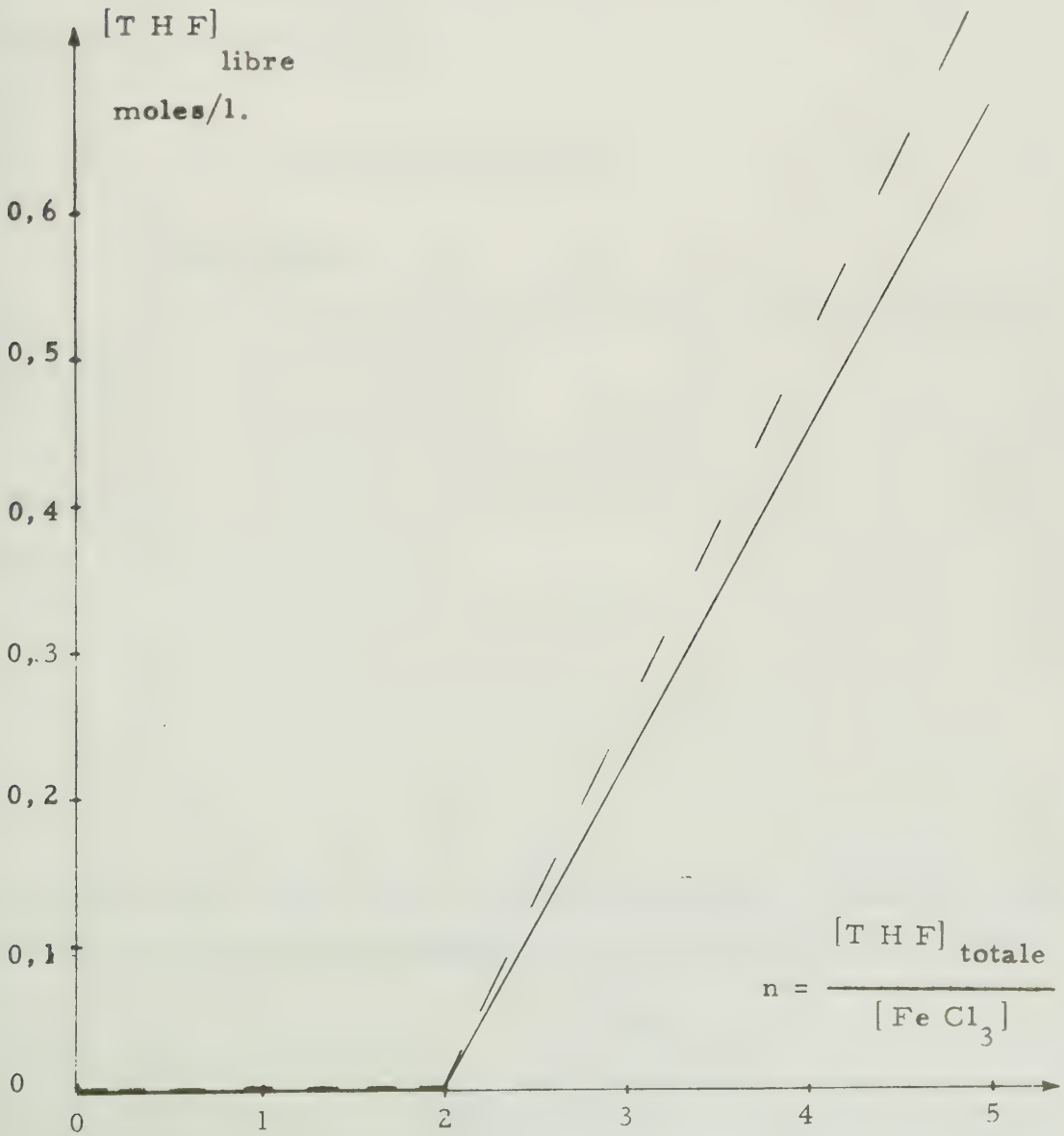
$$Fe_2\ Cl_6\ (THF)_4 \rightleftharpoons \left(Fe\ Cl_2\ (THF)_4\right)^+ ,\ \left(Fe\ Cl_4\right)^-$$

Courbe II

Etude I.R. de la composition du complexe formé en présence d'un excès de tétrahydrofuranne

——— Courbe expérimentale.

— — — Courbe théorique pour un complexe de stœchiométrie 1 : 2.



Remarque : Cas du diméthylformamide.

L'addition d'un excès de diméthylformamide à une solution qui contient le complexe soluble 1 : 1 ($Fe Cl_3$ : D M F ), conduit à la précipitation d'un solide jaune de formule brute $Fe Cl_3 (D M F)_{1,33}$.

Composition centésimale

| | Calculée | Mesurée |
|---|---|---|
| C | 18, 50 | 18, 50 |
| N | 7, 10 | 7, 18 |
| H | 3, 61 | 3, 59 |
| $Fe Cl_3$ | 62, 5 | 62, 8 |

Ainsi, en présence d'un excès de solvant donneur on forme des complexes de stœchiométrie supérieure du type : 1 : x avec $x > 1$. La solubilité ainsi que la stœchiométrie de ces complexes sont fonction de la nature du solvant donneur.

### 2.4.2. Spectres UV.

- Généralités.

La spectroscopie UV. est très souvent utilisée dans l'étude des complexes du chlorure ferrique.

Le spectre UV. de l'espèce $Fe Cl_4^-$ est bien connu ; il n'est pas affecté par la nature du solvant (21, 28) ; on observe trois maxima d'absorption pour les longueurs d'onde :

$$\lambda_1 = 240 \text{ nm}$$

$$\lambda_2 = 316 \text{ à } 320 \text{ nm}$$

$$\lambda_3 = 363 \text{ nm}$$

En solution dans le dichloréthane-12 et en présence de pyridine, GUTMANN (33) observe deux bandes d'absorption caractéristiques de cette espèce :

$$\lambda_1 = 316 \text{ nm}$$

$$\lambda_2 = 363 \text{ nm}$$

il en conclut que l'espèce présente en solution correspond à la paire d'ions :

$$(Fe\ Cl_2\ py_4)^+\ ,\ (Fe\ Cl_4)^-$$

Notons par ailleurs, que dans leur étude de la structure du chlorure ferrique en solution dans la pyridine, PETERSEN et DRAGO (42) ont montré qu'en présence de plusieurs espèces, l'absorption à $\lambda \simeq 320$ nm est caractéristique de $(Fe\ Cl_4)^-$. Ceci est en parfait accord avec les résultats obtenus par Mc. CUSKER (28) dans son étude de la structure du chlorure ferrique en solution dans divers éthers et en présence d'acide chlorhydrique.

- Résultats.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau VIII, page 32.

Dans le cas de la triéthylamine, on obtient un spectre UV analogue à celui que GUTMANN a obtenu avec la pyridine dans le dichloréthane-12 correspondant à l'espèce : $(Fe\ Cl_2\ py_4)^+$ , $(Fe\ Cl_4)^-$. Ce spectre permet donc de proposer l'existence de l'espèce :

$$\left(Fe\ Cl_2\ (Et_3\ N)_2\ S_x\right)^+\ ,\quad \left(Fe\ Cl_4\right)^-$$

Pour tous les solvants donneurs étudiés, on observe une absorption à $\lambda \simeq 320$ nm d'intensité variable qui indique, d'après les résultats bibliographiques précédents, la présence de $(Fe\ Cl_4)^-$. Les spectres étant, en outre, effectués en absence d'ions $Cl^-$, la présence de $(Fe\ Cl_4)^-$ implique la présence d'une espèce déficitaire en chlore du type $(Fe\ Cl_2)^+$.

En présence d'un excès de tétrahydrofuranne, l'absorption à 320 nm disparaît ; il n'y a donc plus d'espèce $(Fe\ Cl_4)^-$ en solution. D'après nos résultats antérieurs (page 28 ) on a donc l'espèce $Fe_2Cl_6\ (THF)_4$. Ceci est en bon accord avec les résultats bibliographiques. En effet, le spectre obtenu ici est analogue au spectre du chlorure ferrique en solution dans divers éthers et en absence d'acide chlorhydrique obtenu par Mc. CUSKER (28), spectre qu'il interprète comme caractéristique d'un complexe neutre entre le chlorure ferrique et ces éthers.

Tableau VIII

| Soluté | $\lambda$ max en nm. | $\epsilon$ max |
|---|---|---|
| $FeCl_3$ | 254<br>318<br>355 | 7500<br><br>6800 |
| $FeCl_3$<br>Triéthylamine | 243<br>275<br>318<br>364 | 10 000<br><br>6100<br>6300 |
| $FeCl_3$<br>Diméthylformamide | 248<br>320<br>353 | 12 100<br>7650<br>8000 |
| $FeCl_3$<br>Acide acétique | 250<br>320<br>355 | 7350<br><br>5900 |
| $FeCl_3$<br>Acétonitrile | 252<br>320<br>354 | 7850<br><br>6800 |
| $FeCl_3$<br>Aldéhyde benzoïque | 250<br>320<br>355 | <br><br>6800 |
| $FeCl_3$<br>Méthyl-isobutyl-cétone | 253<br>318<br>350 | 8400<br><br>7260 |
| $FeCl_3$<br>Acétate d'éthyle | 244<br>318<br>351 | 8680<br><br>7600 |
| $FeCl_3$<br>Ethanol | 253<br>318<br>348 | 8660<br><br>7400 |
| $FeCl_3$<br>Tétrahydrofuranne | 252<br>318<br>352 | 7500<br><br>6700 |
| $FeCl_3$ (Tétrahydrofuranne)<br>+ excès tétrahydrofuranne<br>THF = 5 $FeCl_3$ | 245 - 255<br><br>345 | 7450<br><br>7650 |

Spectres U.V.

Ainsi, l'ensemble des spectres UV. obtenus peut être interprété comme étant la superposition du spectre UV. de l'espèce :

$$(Fe\ Cl_2\ B_2\ S_x)^+\ ,\ (Fe\ Cl_4)^- \quad \begin{cases} \lambda_1 = 240 \text{ à } 245 \text{ nm} \\ \lambda_2 = 316 \text{ à } 320 \text{ nm} \\ \lambda_3 = 363 \text{ nm} \end{cases}$$

et du spectre d'une espèce neutre du type :

$$Fe_2\ Cl_6\ B_2\ S_x \quad \begin{cases} \lambda_1 = 245 \text{ à } 255 \text{ nm} \\ \lambda_2 = 340 \text{ à } 350 \text{ nm} \end{cases}$$

Ces résultats sont donc tout à fait compatibles avec l'équilibre proposé plus haut (page 26 ).

$$Fe_2\ Cl_6\ B_2\ S_x \rightleftharpoons (Fe\ Cl_2\ B_2\ S_x)^+\ ,\ (Fe\ Cl_4)^-$$

-oOo-

## 3 - CONCLUSION.

L'ensemble de ces résultats permet de préciser la structure du chlorure ferrique en solution dans le tétrachloréthane-1122 en présence de quelques solvants donneurs. Les diverses espèces présentes en solution satisfont à l'équilibre :

$$Fe_2 Cl_6 B_2 S_x \rightleftharpoons (Fe Cl_2 B_2 S_x)^+ \ , \ (Fe Cl_4)^-$$

Cet équilibre est plus ou moins déplacé vers la droite suivant la nature du solvant donneur. D'après l'étude UV., la triéthylamine le déplace vers l'espèce paire d'ions alors que l'acétate d'éthyle , la méthyl isobutyl cétone , le tétrahydrofuranne ... donnent essentiellement l'espèce moléculaire.

-oOo-

# BIBLIOGRAPHIE


1 - Brevet Japan. 1962, 4989 (67).

2 - R.K. MULTANI
India. J. chem. 1964, 2, 506.

3 - Brevet U.S. 1936, 2 052 889.

4 - F. KLAGES, H. MEURESCH, W. STEPPICH
Ann. Chem. 1955, 592, 81.

5 - Brevet U.S. 1964, 3 146 061.

6 - P.A. Mc. CUSKER, T.J. LANE
J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 2974.

7 - J. HOUBEN, W. FISCHER
J. prakt. chem. 1929, 123, 89.

8 - M.F. LAPPERT
J. chem. Soc. 1961, 817.

9 - B. P. SUSZ, P. CHALANDON
Helv. chim. Acta. 1958, 41, 1332.

10 - B.P. SUSZ, R. WEBERT
Helv. chim. Acta 1970, 53, 2085.

11 - M.I. USANOVICH, E.K. ABLANOVA, S.M. MIKLAILEVKO
Izvest. Akad. Nauk. Kaz. S.S.S.R. Ser. Khim. 1968, 18, 33.

12 - R.J. KERN
J. Inorg. Nucl. Chem. 1963, 25, 5.

13 - W.E. BULL, S.K. MADAN, J.E. LEWIS
Inorg. chem. 1963, 2, 303.

14 - Brevet Fr. , 1968, 1 519 553.

15 - R. CERNATES, M. PONI
Ann. sci. univ. Jassy, Pt I, 1937, 23, 196.

16 - Y. GARRO
Thèse Docteur-Ingénieur, Marseille 1971.

17 - G.W. BRADY, M.B. ROBIN, J. VARIMBI
Inorg. chem. 1964, 8, 1168.

18 - M.D. LIND
J. chem. Phys. 1967, 46, 2010.

19 - G.A. GAMLEN, D.O. JORDAN
J. chem. Soc. 1953, 1453.

20 - D.E. METZLER, R.J. MYERS
J. amer. chem. Soc. 1950, 72, 3776.

21 - T.B. SWANSON, V.W. LAURIE
J. phys. Chem. 1955, 69, 244.

22 - G.J. BREASLEY, N. URI
J. chem. Phys. 1952, 20, 257.

23 - H. FREIDMAN
J. amer. chem. Soc. 1952, 74, 5.

24 - G.R. HERTEL, H.M. CLARK
J. phys. Chem. 1951, 65, 1930.

25 - R.L. CARLSON
Ph.D. dissertation, 1962, Université de l'Illinois.

26 - D.W. MEEK
Ph. D. dissertation, 1962, Université de l'Illinois.

27 - L.A. WOODWARD, M.J. TAYLOR
J. chem. Soc., 1960, 4473.

28 - P.A. Mc. CUSKER, S.M. KENNARD
J. amer. chem. Soc. 1959, 81, 2976.

29 - R.S. DRAGO, D.M. HART, R.L. CARLSON
J. amer. chem. Soc. 1965, 87, 1900.

30 - J.A. CADE, M. KASRAI, I.R. ASHTON
J. Inorg. Nucl. Chem. 1965, 27, 2375.

31 - S.J. PATEL, J. PEBER, U. WEIHOFEN
Bol. soc. chil. quim. 1971, 17, 58.

32 - V. GUTMANN
" Coordination Chemistry in non-aqueous solutions ".
Springer-Verlag, Vienne 1968.

33 - V. GUTMANN, K.H. WEGLEITNER
Monatsh. Chem. 1970, 5, 101.

34 - A.F. WELLS
" Structural Inorganic Chemistry ". 3ème Ed., p. 5.
Clarendon Press, Oxford 1962.

35 - D.P.N. SATCHELL, R.S. SATCHELL
Chem. Rev. 1969, 69, 251.

36 - D.L. WERTZ, R.F. KRUH
J. chem. Phys. 1969, 50, 4013.

37 - R.H. CARLSON, T.L. BROWN
Inorg. chem. 1966, 5, 265.

38 - J.T. DONOGHUE, R.S. DRAGO
Inorg. chem. 1962, 1, 866.
1963, 2, 572.

39 - D.W. HERLOCKER, R.S. DRAGO
Inorg. chem. 1966, 5, 2009.

40 - R.B. PENLAND, S. MIZUSHIMA, C. CURRAN, J.V. QUAGLIANO
J. amer. chem. Soc. 1957, 79, 1575.

41 - J.V. QUAGLIANO, J. FUJITA, G. FRANTZ , D.J. PHILIPPS,
J.A. WALMSEY et S.Y. TYREE
J. amer. chem. Soc. 1961, 83, 3770.

42 - R.S. DRAGO, H. PETERSEN
Inorg. chem. Acta 1969, 3, 155.

-oOo-

* CHAPITRE II :

ACTIVITE DU CHLORURE FERRIQUE DANS LA REACTION DE DESHYDROCHLORATION DES POLYCHLORETHANES.

## 1 - REACTIVITE DES POLYCHLORETHANES VIS-A-VIS DU CHLORURE FERRIQUE.

La valorisation des polychloréthanes par déshydrochloration en phase liquide et en présence de chlorure ferrique n'est pas applicable à l'ensemble des polychloréthanes. Ils peuvent , en effet, être classés en deux groupes de réactivité :

- Ceux qui sont stables en présence de chlorure ferrique.

Il s'agit des polychloréthanes suivants :

. Tétrachloréthane-1122
. Trichloréthane-112
. Dichloréthane-12
. Dichloréthane-11

- Ceux qui sont facilement déshydrochlorés en présence de chlorure ferrique.

Il s'agit des polychloréthanes suivants :

. Trichloréthane-111
. Tétrachloréthane-1112
. Pentachloréthane

Nous avons étudié leur déshydrochloration en travaillant en solution dans le tétrachloréthane symétrique et en présence d'un excès de chlorure ferrique.

. Trichloréthane-111.

La déshydrochloration du Trichloréthane-111 conduit au Dichloréthylène-11 :

$$Cl_3C - CH_3 \xrightarrow{Fe\,Cl_3,\,\Delta} Cl_2C = CH_2 + HCl$$

Nous avons obtenu , en outre, des petites quantités de polymères qui ont conduit, dans tous les cas, à la désactivation du catalyseur. La réaction est observée dès la température ambiante. A 35° C le dégagement d'acide chlorhydrique correspond à une vitesse initiale de :

$$V_i = 0,08\ h^{-1}\ mole\ l^{-1}$$

. Tétrachloréthane-1112.

La déshydrochloration du tétrachloréthane-1112 conduit au trichloréthylène :

$$Cl_3\,C - CH_2\,Cl \xrightarrow{Fe\,Cl_3\,,\Delta} Cl_2\,C = CH\,Cl + H\,Cl$$

qui est stable dans les conditions opératoires. Nous n'avons pas observé de polymérisation. A 35° C, la vitesse de la réaction est trop lente pour être observée ; à 65° C, elle est de :

$$V_i = 0,035\ h^{-1}\ mole\ l^{-1}$$

. Pentachloréthane.

La déshydrochloration du pentachloréthane conduit au perchloréthylène :

$$Cl_3\,C - CH\,Cl_2 \xrightarrow{Fe\,Cl_3\,,\Delta} Cl_2\,C = C\,Cl_2 + H\,Cl$$

qui est stable dans les conditions de la réaction. Jusqu'à 110° C, la vitesse de la réaction est trop lente pour être observée ; à 135° C, cette vitesse est de :

$$V_i = 0,02\ h^{-1}\ mole\ l^{-1}$$

DISCUSSION :

Nous obtenons au cours de cette étude des résultats identiques à ceux de HILL et DANCE (1) : seuls les polychloréthanes qui possèdent le

groupement trichlorométhyle sont déshydrochlorés par le chlorure ferrique.
Nous obtenons l'ordre de réactivité suivant :

Trichloréthane-111 > Tétrachloréthane-1112 > Pentachloréthane

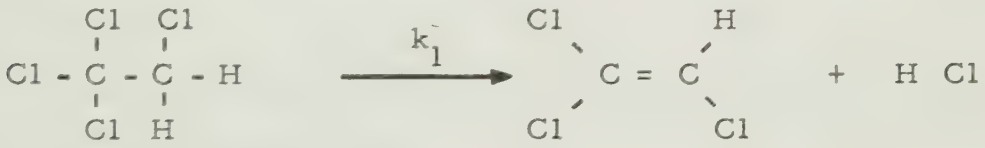
-oOo-

## 2 - ETUDE CINETIQUE DE LA DESHYDROCHLORATION DU TETRACHLORETHANE-1112 EN PRESENCE DE CHLORURE FERRIQUE.

Nous avons vu , dans l'Introduction que, dans la déshydrochloration du tétrachloréthane-1112 par le chlorure ferrique, les quantités de catalyseur nécessaires sont mal définies et que les traces d'eau ont un rôle inhibiteur. Nous avons essayé de préciser ces phénomènes par une étude cinétique de la réaction. L'appareillage et le mode opératoire utilisés pour effectuer cette étude seront décrits dans la partie expérimentale (Chapitre IV). Nous ne précisons ici que les conditions opératoires particulières à chaque étude.

### 2.1 - Equation globale de la cinétique.

La réaction de déshydrochloration du tétrachloréthane-1112 peut être représentée par le schéma réactionnel suivant :



L'acide chlorhydrique formé peut être consommé par la réaction inverse :

L'expression de la vitesse de déshydrochloration sera donc de la forme :

$$v = k_1 \left[Cl_3 C - CH_2 Cl\right]^y - k'_{-1} \left[Cl_2 C = CH Cl\right]^w \left[H Cl\right]^z$$

Si on considère que la concentration en acide chlorhydrique dissous est constante pour une température donnée, on peut écrire :

$$v = k_1 \left[Cl_3 C - CH_2 Cl\right]^y - k_{-1} \left[Cl_2 C = CH Cl\right]^w$$

## 2.2 - Ordre par rapport au tétrachloréthane-1112 .

Pour effectuer cette étude, nous avons travaillé en solution dans le tétrachloréthane-1122 , en présence d'un excès de chlorure ferrique et nous avons suivi la réaction par dosage de l'acide chlorhydrique dégagé qui est entraîné par un courant d'azote de façon à pouvoir négliger la réaction inverse. En effet, la concentration en acide chlorhydrique dissous tendra vers 0 et l'expression de la vitesse pourra être simplifiée en :

$$V = k_1 \left[ Cl_3 C - CH_2 Cl \right]^y$$

Soit a la concentration initiale en tétrachloréthane -1112 et (a - x) sa concentration au temps t, on a :

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^y$$

Si l'ordre , par rapport au tétrachloréthane-1112, est égal à 1, nous aurons, après intégration :

$$\text{Log } (a - x) = k_1 t$$

En traçant la variation du logarithme népérien de la concentration en tétrachloréthane-1112, en fonction du temps, nous obtiendrons une droite. Ceci a toujours été vérifié dans les expériences que nous avons faites. L'ordre, par rapport au tétrachloréthane-1112, est donc égal à 1 . Nous avons mesuré $k_1$ pour diverses températures ; nos résultats sont rassemblés dans le tableau I et visualisés par la courbe I.

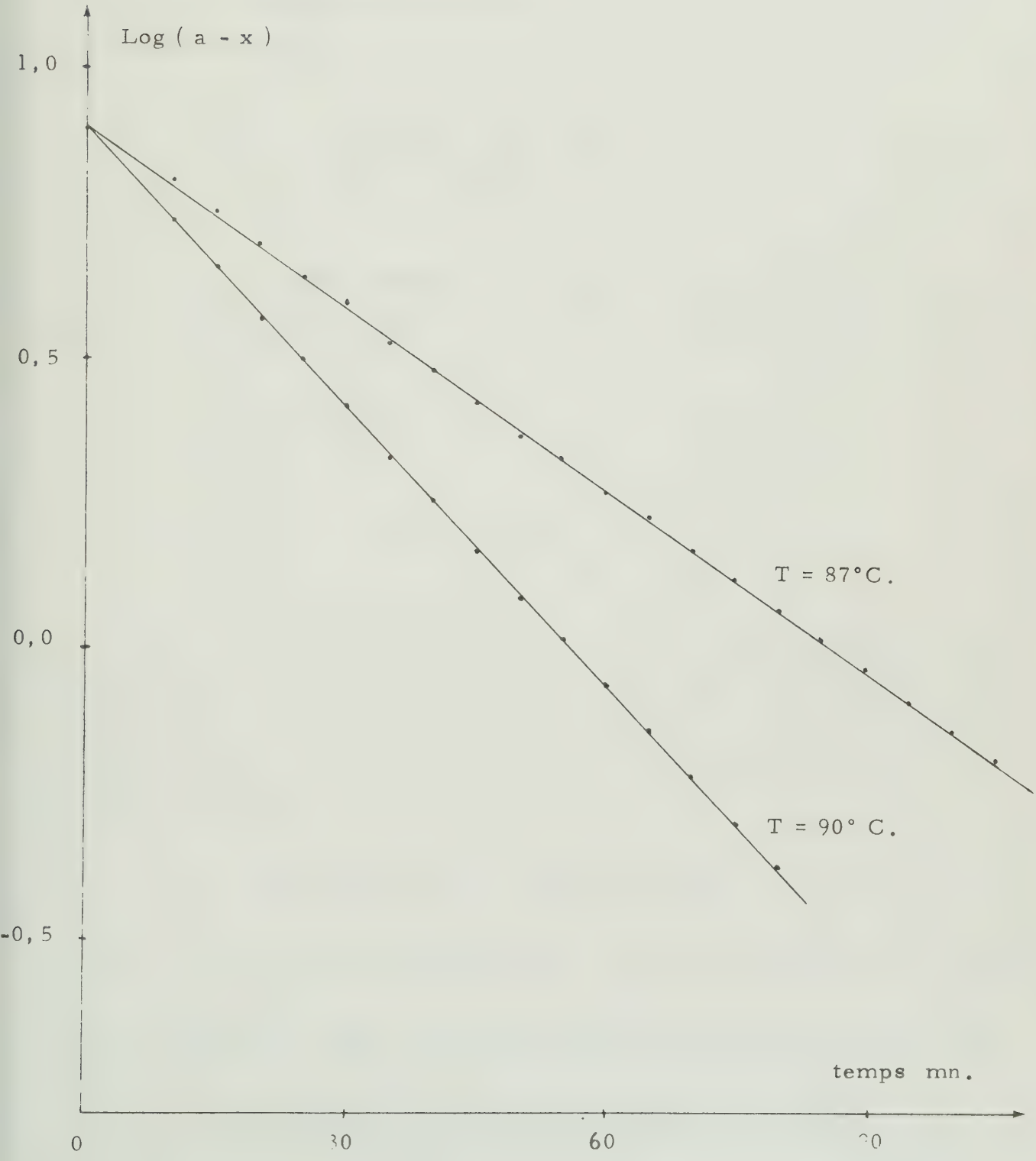
Tableau I.

| $[Cl_3 C - CH_2Cl]_i$ moles/l. | 2,47 | | |
|---|---|---|---|
| $Fe Cl_3$ gr/l. | 20 | | |
| Température ° C. | 65 | 87 | 90 |
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0,035 | 0,63 | 0,97 |

nstante de vitesse de la réaction de déshydrochloration du tétrachloréthane-1112.

Courbe I

Ordre par rapport au tétrachloréthane-1112



2.3 - Influence de la réaction inverse.

Le schéma cinétique proposé correspond à l'équilibre :

$$Cl_3 C - CH_2 Cl \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Cl_2 C = CH Cl + H Cl$$

Nous avons mesuré, pour une température de 87° C. et sous une atmosphère d'acide chlorhydrique, la constante d'équilibre K :

$$K = \frac{\left[Cl_3 C - CH_2 Cl\right]_{éq.}}{\left[Cl_2 C = CH Cl\right]_{éq.}} \simeq 0,093$$

Si les deux réactions sont d'ordre 1, il est possible d'exprimer cette constante d'équilibre K en fonction des constantes de vitesse :

$$K = \frac{k_{-1}}{k_1} \simeq 0,093 \quad ; \quad \text{et donc :}$$

$$k_1 \simeq 10,7\ k_{-1}$$

$k_{-1}$ étant faible devant $k_1$ , il est possible de négliger, en début de réaction l'influence de la réaction inverse. Ceci a été vérifié par le fait que les résultats obtenus avec et sans entraînement à l'azote sont identiques. Par la suite, nous avons donc travaillé à une température de 87° C et sans barbotage d'azote.

2.4 - Ordre par rapport au chlorure ferrique.

Le schéma réactionnel doit, en fait, être écrit sous la forme :

$$Cl_3 C - CH_2 Cl + Fe Cl_3 \rightleftharpoons Cl_2 C = CH Cl + H Cl + Fe Cl_3$$

L'expression de la vitesse de réaction sera donc :

$$V = k \left[Fe Cl_3\right]^u \left[Cl_3 C - CH_2 Cl\right] = k_1 \left[Cl_3 C - CH_2 Cl\right]$$

avec : $k_1 = k \left[Fe Cl_3\right]^u$

Pour déterminer l'ordre par rapport au chlorure ferrique, nous avons mesuré la constante de vitesse $k_1$ pour diverses quantités de chlorure ferrique. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau II.

Tableau II

| $[Cl_3C\text{-}CH_2Cl]_i$ moles/l. | 2,47 | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[H_2O]_{mesurée}$ p.p.m. | $15 < H_2O < 25$ | | | | | | | | | | |
| Température ° C. | 87 | | | | | | | | | | |
| $FeCl_3$ gr/l. | 0,25 | 0,75 | 1,05 | 1,2 | 1,6 | 2,0 | 2,3 | 2,6 | 3,25 | 8 | 12,2 |
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0 | 0,045 | 0,15 | 0,23 | 0,33 | 0,45 | 0,52 | 0,64 | 0,61 | 0,63 | 0,62 |

Influence de la concentration en chlorure ferrique sur la vitesse de réaction.

Ces résultats sont visualisés par la courbe II. L'analyse de cette courbe peut se faire en la scindant en trois domaines :

1) $FeCl_3 < 0,5$ gr/l. : le tétrachloréthane-1112 n'est pas déshydrochloré ; on a : $k_1 = 0$

2) $0,5 < FeCl_3 < 2,6$ gr/l. : dans ce domaine, la courbe peut être assimilée à une droite ; on a donc :

$$k_1 = k\left[FeCl_3\right] + c^{te}$$

avec k = pente de la droite = 49 $l.mole^{-1}\ h^{-1}$

L'ordre par rapport au chlorure ferrique est donc, dans ce cas, égal à 1.

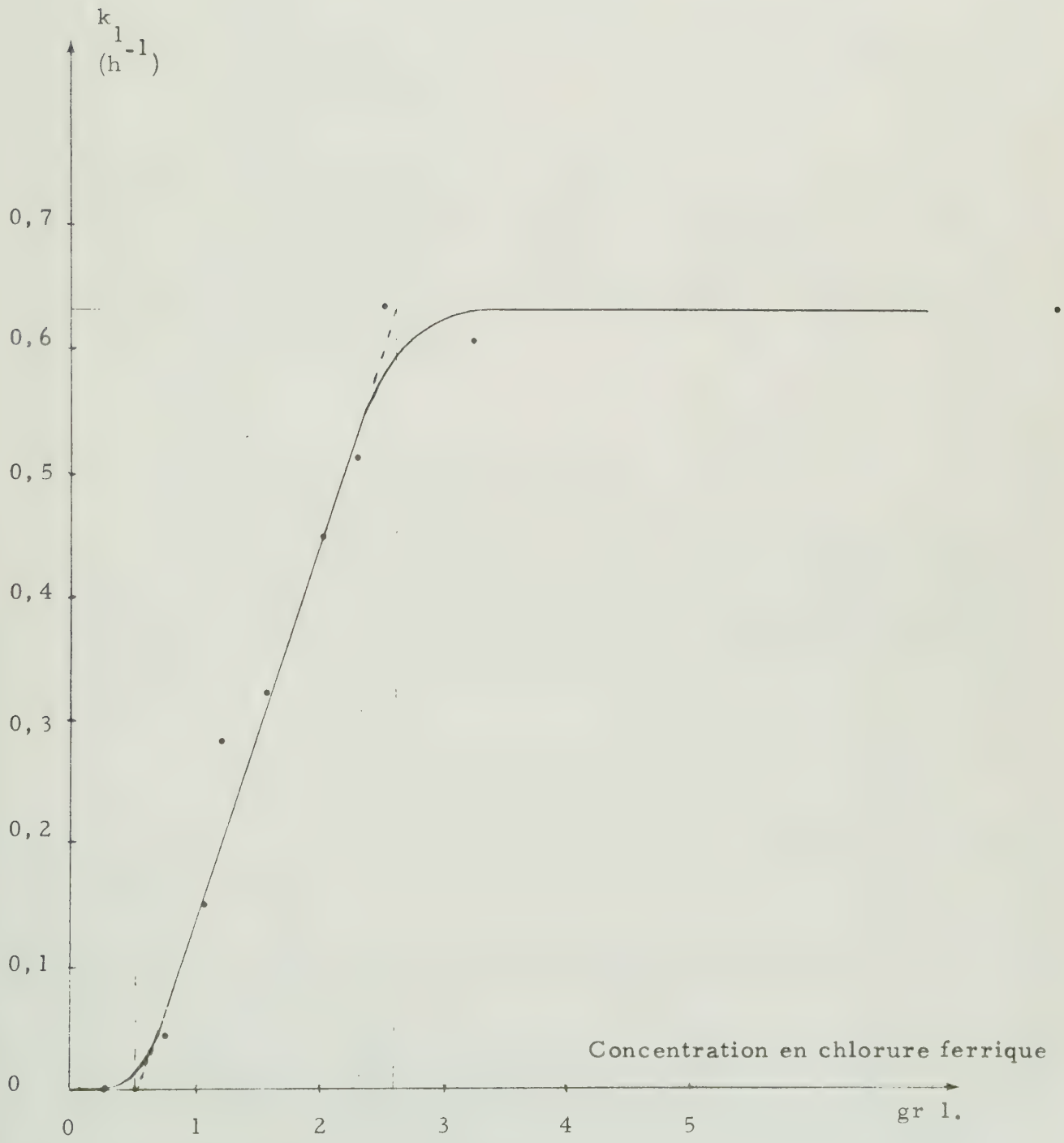
3) $FeCl_3 > 2,6$ gr/l. : la constante de vitesse $k_1$ est indépendante de la concentration en chlorure ferrique.

L'ordre par rapport au chlorure ferrique est donc, dans ce cas, égal à 0 ; on a :

$$k_1 = k = 0,63\ h^{-1}$$

Courbe II

Influence de la concentration en chlorure ferrique sur la vitesse de réaction.



Ainsi, en présence d'un excès de chlorure ferrique et quel que soit cet excès , on peut écrire :

$$V = k_1 \left[ Cl_3 C - CH_2Cl \right] \text{ avec } k_1 = c^{te}$$

---

Pour permettre une meilleure compréhension de ces résultats, nous avons réalisé les études suivantes :

- Etude de l'influence de l'eau sur la catalyse ;
- Etude de la déshydrochloration du tétrachloréthane-1112 à partir de tétrachloréthanes -1112 et 1122 saturés en chlorure ferrique ;
- Etude de la déshydrochloration du tétrachloréthane-1112 en solution dans divers solvants chlorés.

## 2.5 - Influence de l'eau sur la catalyse.

Nous avons travaillé avec une quantité constante de chlorure ferrique et avec des teneurs en eau variables. Nous avons mesuré la constante de vitesse apparente $k_1$ ; nos résultats sont rassemblés dans le tableau III et visualisés par la courbe III.

Tableau III

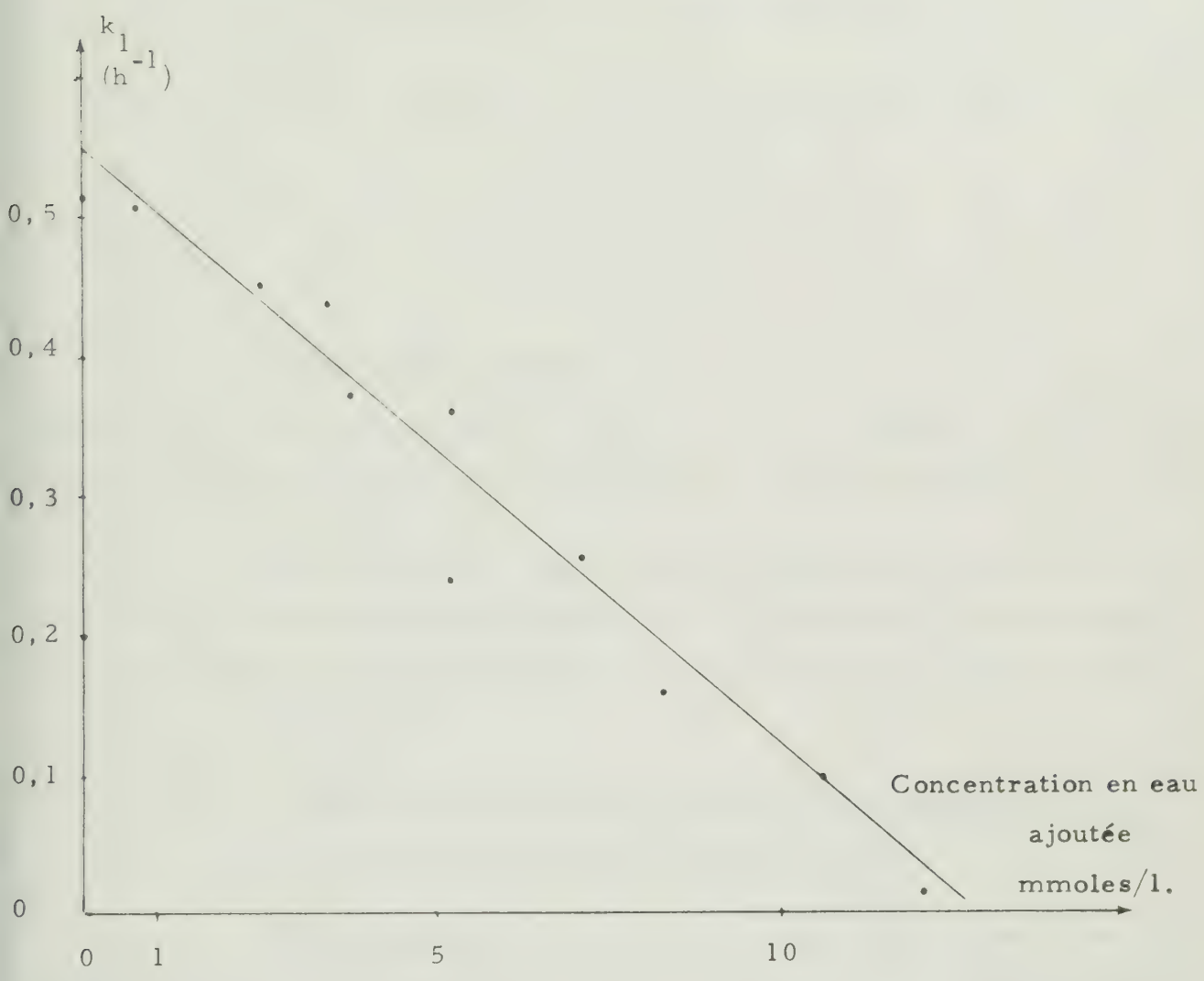
| $[Cl_3C-CH_2Cl]_i$ moles/l. | 2,47 | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Température ° C | 87 | | | | | | | | | | |
| $Fe Cl_3$ gr/l. | 2,30 | | | | | | | | | | |
| $\Delta H_2O$ mmoles/l. | 0 | 0,75 | 2,5 | 3,4 | 3,7 | 5,2 | 5,2 | 7,0 | 8,2 | 10,5 | 12 | 19,5 |
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0,52 | 0,51 | 0,45 | 0,44 | 0,37 | 0,33 | 0,24 | 0,25 | 0,16 | 0,10 | 0,02 | - |

$\Delta H_2O$ = concentration d'eau ajoutée.

Influence de l'eau sur la catalyse.

Courbe III

Influence de l'eau sur la catalyse .




Cette courbe peut être assimilée à une droite ; on peut donc écrire :

$$\textcircled{1} \qquad k_1 = k_1^\circ + \alpha \left[ \Delta\ H_2O \right]$$

avec $k_1^\circ$ = constante de vitesse observée pour $\Delta H_2O = 0$

et $\alpha$ = pente de la droite $\simeq -44\ h^{-1}\ mole^{-1}$ .

Or, pour la concentration en chlorure ferrique utilisée, la constante de vitesse $k_1^\circ$ peut s'écrire (page 46 ) :

$$k_1^\circ = k \left[ Fe\ Cl_3 \right] + C^{te}$$

en tenant compte de la relation ① , on a :

$$k_1 = k\left[Fe\,Cl_3\right] + C^{te} + \alpha\left[\Delta\,H_2O\right]$$

$$k_1 = k\left(\left[Fe\,Cl_3\right] + \frac{\alpha}{k}\left[\Delta\,H_2O\right]\right) + c^{te}$$

$$k_1 = k\left(\left[Fe\,Cl_3\right] - \frac{44}{49}\left[\Delta\,H_2O\right]\right) + c^{te}$$

Cette relation indique qu'une mole d'eau désactive environ $\frac{44}{49} \simeq 0,9$ mole de chlorure ferrique. On peut donc admettre, aux erreurs d'expérience près , qu'une mole d'eau désactive une mole de chlorure ferrique.

Ceci permet de rendre compte du décalage à l'origine de la courbe II . Ce décalage qui correspond à une concentration en chlorure ferrique de 0,5 gr/l. serait dû à une teneur en eau effective d'environ 40 p.p.m.

## 2.6 - Etude de la déshydrochloration du tétrachloréthane-1112 en présence de chlorure ferrique dissous.

Pour cette étude, le chlorure ferrique n'est introduit que sous forme de chlorure ferrique dissous. Nous travaillons avec du tétrachloréthane symétrique et dissymétrique saturés en chlorure ferrique à la température ambiante (tableau IV).

D'après les résultats de solubilité (page 14), la quantité de chlorure ferrique ainsi introduite est de : $Fe\,Cl_3 \simeq 0,95$ gr/l.

Tableau IV

| | |
|---|---|
| $Cl_3C\text{-}CH_2Cl$ moles/l. | 2,47 |
| $Fe\,Cl_3$ | $T_4S$ et $T_4D$ saturés à 20° C. |
| Température ° C. | 87 |
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0,15 |

Activité catalytique du chlorure ferrique dissous.

Ce résultat montre donc que le chlorure ferrique dissous est catalytiquement actif.

## 2.7 - Etude de l'influence du solvant sur la vitesse de déshydrochloration du tétrachloréthane-1112.

Nous avons étudié la déshydrochloration du tétrachloréthane-1112 en solution dans les solvants suivants :

- Trichloréthane-112
- Pentachloréthane
- Trichloréthylène
- Perchloréthylène.

Nous avons travaillé dans les mêmes conditions de température et de dilution que précédemment et en présence d'un excès de chlorure ferrique.

$$\left[ Cl_3 C - CH_2 Cl \right]_i = 2,47 \text{ moles/l.}$$

Température de réaction = 87° C.

Dans le cas du trichloréthylène et du perchloréthylène, l'acide chlorhydrique formé est entraîné par de l'azote sec de façon à pouvoir négliger la réaction inverse d'hydrochloration. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux suivants :

- Trichloréthane-112.

| $FeCl_3$ gr/l. | 13,3 | 26,6 |
|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0,94 | 0,96 |

La constante de vitesse $k_1$ est indépendante de l'excès de chlorure ferrique ; on obtient :

$$k_1 \simeq 0,95 \ h^{-1}$$

- Pentachloréthane.

| $Fe\ Cl_3$ gr/l. | 13,3 | 26,6 |
|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0,17 | 0,18 |

$$\text{d'où } k_1 = c^{te} \simeq 0,17 \ h^{-1}$$

- Trichloréthylène.

| $FeCl_3$ gr/l. | 13,3 | 26,6 |
|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0,08 | 0,105 |

d'où $k_1 = c^{te} \simeq 0,09\ h^{-1}$

- Perchloréthylène.

| $FeCl_3$ gr/l. | 13,3 | 26,6 |
|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0,055 | 0,030 |

d'où $k_1 = c^{te} \simeq 0,04\ h^{-1}$

- Tétrachloréthane-1122.

En présence d'un excès de chlorure ferrique, on a obtenu précédemment : $k_1 \simeq 0,63\ h^{-1}$ .

La vitesse de déshydrochloration du tétrachloréthane-1112 varie donc en fonction du solvant utilisé. On obtient le classement suivant par ordre de vitesse décroîssante :

trichloréthane-112 > tétrachloréthane-1122 > pentachloréthane > trichloréthylène > perchloréthylène.

Ce classement est identique à celui qu'on a obtenu par ordre de solubilité décroissante (page 18 ). Une augmentation de la solubilité du chlorure ferrique semble donc impliquer une augmentation de la vitesse de réaction.

## 2.8 - Analyse des résultats.

L'ensemble des résultats cinétiques suggère une réaction de catalyse homogène et il nous semble intéressant de les rapprocher des résultats de solubilité .

On remarque tout d'abord que l'ordre par rapport au chlorure ferrique, passe de 1 à 0 pour une concentration en chlorure ferrique voisine de 2,6 gr/l.. Une telle concentration correspond, d'après les résultats de solubilité dans le tétrachloréthane-1122 à 87° C, à la saturation en chlorure ferrique dans les conditions opératoires.

On constate toutefois que la vitesse de la réaction effectuée à partir des solvants saturés en chlorure ferrique à 20° C, est inférieure à la vitesse obtenue en présence d'un excès de chlorure ferrique. Ceci peut être expliqué par le fait que la saturation à 20° C est inférieure à la saturation dans les conditions opératoires, c'est-à-dire à 87° C.

Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'influence du solvant sont en parfait accord avec une réaction de catalyse homogène. En effet, une augmentation de la solubilité du chlorure ferrique semble impliquer une augmentation de la vitesse de réaction.

Nous avons vu, en outre, que l'eau présente une activité inhibitrice vis-à-vis du chlorure ferrique. Une mole d'eau désactive une mole de chlorure ferrique. Nos résultats de solubilité indiquent, par ailleurs, que l'eau forme avec le chlorure ferrique un composé insoluble. La désactivation observée correspond donc à une diminution de la concentration en chlorure ferrique dissous.

Ainsi, l'ensemble des résultats de cinétique et de solubilité est en parfait accord avec une réaction de catalyse homogène. L'équation cinétique suivante permet d'en rendre compte :

$$V = k \left[ Fe\,Cl_3 \right]_{dissous} \left[ Cl_3\,C - CH_2\,Cl \right]$$

avec $k \simeq 49$ l. mole$^{-1}$ h$^{-1}$, à $T = 87°$ C.

-oOo-

## 3 - ETUDE CINETIQUE DE LA DESHYDROCHLORATION DU TETRACHLORETHANE -1112 EN PRESENCE DE CHLORURE FERRIQUE ET DE DIVERSES BASES DE LEWIS.

L'étude précédente a permis de montrer que seul le chlorure ferrique dissous est actif. Il est connu, en outre, que les acides de Lewis doivent leur activité catalytique à leur caractère électrophile. Nous avons essayé de mettre ce fait en évidence par l'étude de l'influence des bases de Lewis. Nous étudierons successivement :

- L'influence du rapport $Fe\,Cl_3$ / B
- L'influence , en présence d'un excès de chlorure ferrique,de la concentration en base de Lewis.

### 3.1 - Influence du rapport $Fe\,Cl_3$ / B.

Cette étude a été effectuée à partir des bases de Lewis suivantes :

- Dioxanne
- Acide acétique
- Aldéhyde benzoïque
- Benzonitrile.

Il faut noter qu'au cours de ces différentes expériences nous étions également en présence d'eau. En effet, nous avons travaillé avec des solvants séchés sur chlorure de calcium et contenant des quantités d'eau voisines de 60 p.p.m. . En outre, diverses entrées d'eau difficilement mesurables se produisent au cours de la pesée du chlorure ferrique. Nous avons travaillé dans des conditions de dilution et de température identiques aux précédentes :

$$\left[Cl_3\,C - CH_2\,Cl\right] = 2,47 \text{ moles/l.}$$

Température = 87° C.

3.1.1. Dioxanne.

Nous avons obtenu les résultats suivants (tableau V - courbe IV)

Tableau V

| dioxanne mmoles/l. | 312 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 82,5 | 41,5 | 366 | 312 | 156 |
| $R = \frac{FeCl_3}{\text{dioxanne}}$ | 2,64 | 1,32 | 1,17 | 1 | 0,5 |
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0,53 | 0,53 | 0,29 | 0 | 0 |

Influence du dioxanne sur la catalyse.

Ces résultats indiquent qu'une mole de dioxanne désactive environ une mole de chlorure ferrique. En effet, la réaction n'est plus observée pour $R < 1$. Par contre, pour $R > 1,3$ , c'est-à-dire pour un excès de chlorure ferrique, l'activité catalytique est régénérée et la constante de vitesse observée $k_1$ , indépendante du rapport R , est sensiblement identique à la constante de vitesse observée en absence de dioxanne ($k_1 = 0,63\ h^{-1}$).

3.1.2. Acide acétique.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau VI -(courbe IV)

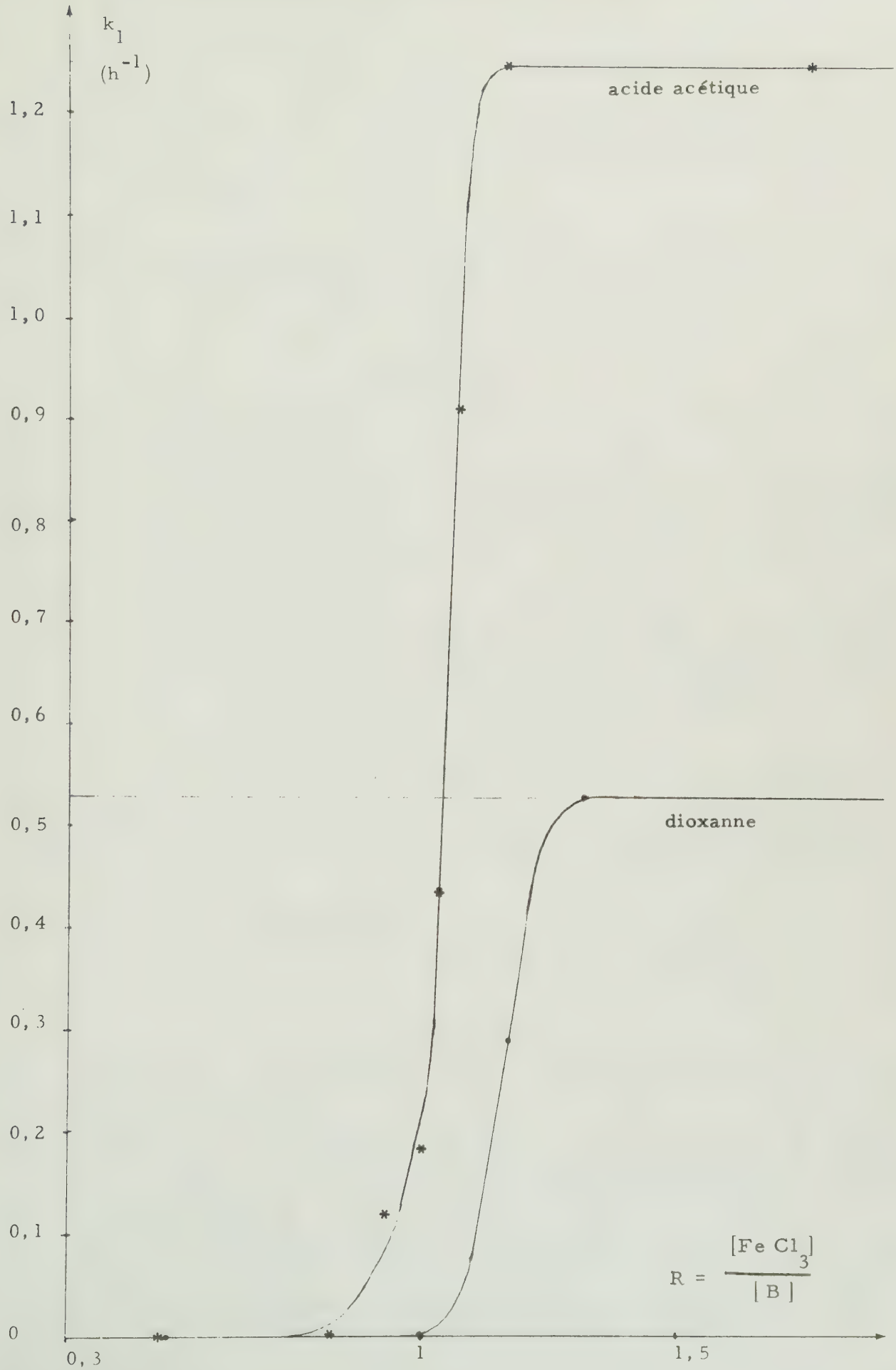
Tableau VI

| Ac. acétique mmoles/l | 350 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l | 165 | 286 | 328 | 350 | 362 | 370 | 403 | 615 |
| $R = \frac{FeCl_3}{\text{acide acétique}}$ | 0,47 | 0,82 | 0,93 | 1 | 1,03 | 1,06 | 1,15 | 1,75 |
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0 | 0 | 0,12 | 0,18 | 0,43 | 0,91 | 1,25 | 1,25 |

Influence de l'acide acétique sur la catalyse.

Courbe IV

Influence des bases de Lewis sur la catalyse.



Ces résultats indiquent donc , que :

- pour $R < 0,8$ , le chlorure ferrique est totalement désactivé ;
- pour $R > 1,1$ , le chlorure ferrique a son activité catalytique exaltée.

La constante de vitesse $k_1$ , qui dans ce domaine est indépendante de R, est nettement supérieure à la constante de vitesse observée en absence d'acide acétique .

3.1.3. Aldéhyde benzoïque.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau VII .

Tableau VII

| Aldéhyde benzoïque mmoles/l. | 262 | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 164 | 240 | 264 | 290 | 310 | 345 | grand excès |
| $R = \frac{FeCl_3}{\text{aldéhyde benzoïque}}$ | 0,63 | 0,92 | 1 | 1,1 | 1,17 | 1,37 | $>3$ |
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0 | 0,07 | 0,10 | 0,58 | 0,90 | 1,30 | 1,35 |

Influence de l'aldéhyde benzoïque sur la catalyse.

Ces résultats sont sensiblement identiques à ceux obtenus en présence d'acide acétique.La constante de vitesse $k_1$, observée en présence d'un excès de chlorure ferrique est toutefois ici légèrement supérieure.

3.1.4. Benzonitrile.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau VIII.

Tableau VIII

| benzonitrile mmoles/l. | 131 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ mmoles/l. | 82 | 127 | 156 | 247 | grand excès |
| $R = \frac{FeCl_3}{\text{benzonitrile}}$ | 0,63 | 0,97 | 1,19 | 1,88 | $> 3$ |
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0 | 0,08 | 0,73 | 0,91 | 0,93 |

Influence du benzonitrile sur la catalyse.

Le benzonitrile conduit à des résultats sensiblement identiques à ceux obtenus en présence d'acide acétique ou d'aldéhyde benzoïque. La constante de vitesse observée en présence d'un excès de chlorure ferrique est toutefois, ici, légèrement inférieure.

DISCUSSION.

Pour toutes les bases de Lewis étudiées, nous avons obtenu des résultats sensiblement analogues : un excès de base inhibe totalement la catalyse alors qu'un excès de chlorure ferrique la régénère.

La vitesse obtenue en présence d'un excès de chlorure ferrique est fonction de la base de Lewis utilisée. L'acide acétique , le benzonitrile et l'aldéhyde benzoïque conduisent à une augmentation de la vitesse de réaction. Nous remarquons qu'il s'agit là des bases de Lewis qui forment,avec le chlorure ferrique, un complexe soluble. Le dioxanne qui forme avec le chlorure ferrique un complexe insoluble conduit à une vitesse de réaction sensiblement identique à la vitesse observée en son absence.

Ces résultats semblent donc montrer que les complexes solubles sont des catalyseurs de la déshydrochloration du tétrachloréthane-1112.

Pour essayer de préciser ce fait, nous avons étudié l'influence de la concentration en base de Lewis sur cette réaction.

### 3.2 - Influence, en présence d'un excès de chlorure ferrique, de la concentration en base de Lewis.

Rappelons qu'en absence de base de Lewis, la vitesse observée correspond à : $k_1 = 0,63\ h^{-1}$.

#### 3.2.1. Bases de Lewis qui conduisent à un complexe insoluble.

- Dioxanne.

| dioxanne mmoles / l. | 75 | 150 | 225 | 312 |
|---|---|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0, 60 | 0, 58 | 0, 55 | 0, 53 |

Ainsi, la présence de dioxanne se traduit par une faible diminution de la vitesse.

- Morpholine.

| morpholine mmoles / l. | 76, 5 | 153 | 306 |
|---|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0, 53 | 0, 57 | 0, 57 |

Comme dans le cas du dioxanne, la présence de morpholine entraîne une faible diminution de la vitesse.

3.2.2. Bases de Lewis qui forment avec le chlorure ferrique un complexe soluble.

- Acide acétique.

| acide acétique mmoles/l. | 93, 5 | 140 | 234 | 351 |
|---|---|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0, 75 | 0, 87 | 1, 02 | 1, 25 |

En présence d'acide acétique, on observe donc une augmentation de la vitesse de réaction. Cette augmentation est une fonction linéaire de la concentration en acide acétique (courbe V). On peut écrire :

$$k_1 = k_0 + k_2 \left[CH_3\ COOH\right]$$

avec : $k_0$ = constante de vitesse en absence d'acide acétique.

$k_2$ = pente de la droite $k_1 = f\left(\left[CH_3\ COOH\right]\right)$

$= 1,7$ l. mole$^{-1}$ h$^{-1}$

- Triéthylamine.

| triéthylamine mmoles/l. | 47, 5 | 95 | 190 |
|---|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0, 84 | 0, 90 | 1, 3 |

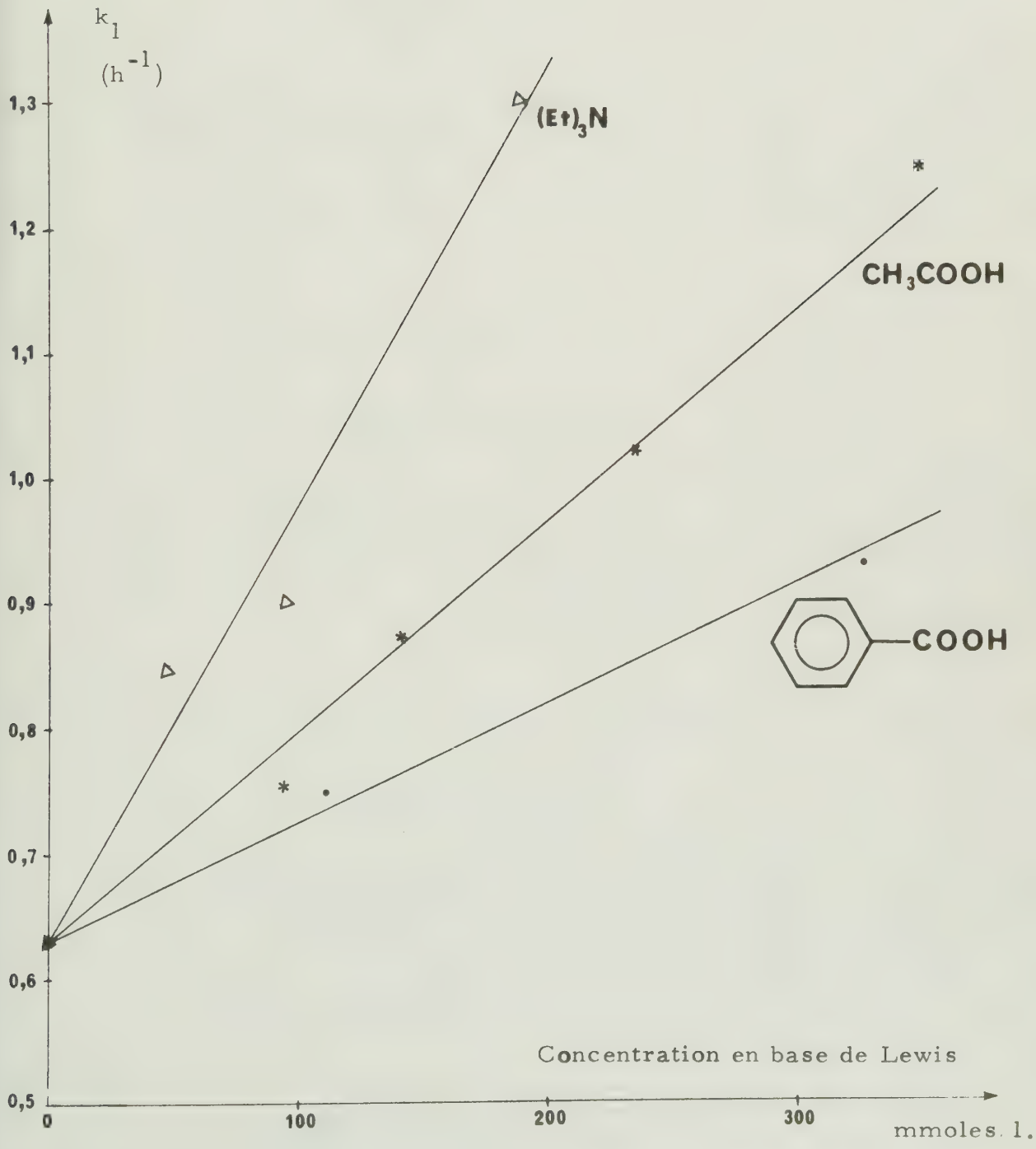
La courbe $k_1 = f\left(\left[Et_3\ N\right]\right)$ peut être assimilée à une droite, on peut donc écrire :

$$k_1 = k_0 + k_2 \left[Et_3\ N\right]$$

avec $k_2 = 3,6$ l.mole$^{-1}$h$^{-1}$

## Courbe V

Influence de la concentration en base de Lewis



- Aldéhyde benzoïque.

| aldéhyde benzoïque mmoles/l. | 65 | 131 | 262 |
|---|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0, 85 | 1, 03 | 1, 35 |

On peut écrire : $k_1 = k_0 + k_2 [C_6H_5CHO]$

avec $k_2 = 3,01.\ mole^{-1}\ h^{-1}$

- Benzonitrile.

| benzonitrile mmoles/l. | 65 | 131 |
|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0, 82 | 0, 93 |

Dans ce cas, on obtient : $k_2 = 2,5$ 1. $mole^{-1} h^{-1}$.

- Diméthylformamide.

| diméthylformamide mmoles/l. | 86 | 172 |
|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0, 85 | 1, 0 |

On obtient $k_2 = 2,0$ 1. $mole^{-1} h^{-1}$.

- Diméthylacétamide.

| diméthylacétamide mmoles/l. | 71 | 115 |
|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0, 76 | 0, 83 |

On obtient $k_2 = 1,8$ 1. $mole^{-1} h^{-1}$.

- Acétophénone.

| acétophénone mmoles/l. | 57 | 114 |
|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0,70 | 0,85 |

On obtient $k_2 \simeq 1,7$ l. $mole^{-1}$ $h^{-1}$.

- Acide benzoïque.

| acide benzoïque mmoles/l. | 109 | 327 |
|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0,75 | 0,93 |

On obtient $k_2 \simeq 1,0$ l. $mole^{-1}$ $h^{-1}$.

- Méthyl-isobutyl-cétone.

| méthyl-isobutyl-cétone mmoles/l. | 43 | 107 |
|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0,66 | 0,73 |

On obtient $k_2 \simeq 1,0$ l. $mole^{-1}$ $h^{-1}$.

- Acétate d'éthyle.

| acétate d'éthyle mmoles/l. | 68 | 136 |
|---|---|---|
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0,69 | 0,72 |

On obtient $k_2 \simeq 0,8$ l. $mole^{-1}$ $h^{-1}$.

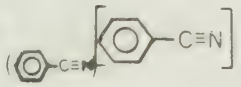
Etude des mélanges de bases de Lewis.

- Benzonitrile + acide acétique.

| benzonitrile mmoles/l. | 131 | | |
|---|---|---|---|
| acide acétique mmoles/l. | 0 | 117 | 350 |
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0,93 | 1,15 | 1,53 |

On peut écrire $k_1 = k'_0 + k'_2 \left[CH_3\ COOH\right]$

avec $k'_0$ = constante de vitesse en absence d'acide acétique.

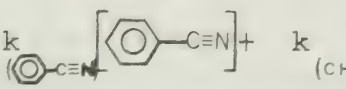
$= k_0 +$ 

et $k'_2$ = pente de la droite $k_1 = f\left(\left[CH_3\ COOH\right]\right)$

$\simeq 1,8$ l. mole$^{-1}$ h$^{-1}$.

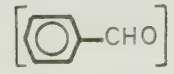
Cette valeur est sensiblement identique à celle qu'on obtient dans le cas de l'acide acétique seul (1,7 $h^{-1}$ $mole^{-1}$) ; on a donc :

$$k'_2 = k_{(CH_3COOH)}$$

d'où $k_1 = k_0 +$  $+ k_{(CH_3COOH)} \left[CH_3\text{-}COOH\right]$

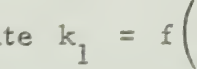
- Triéthylamine + aldéhyde benzoïque.

| triéthylamine mmoles/l. | 95 | | |
|---|---|---|---|
| aldéhyde benzoïque mmoles/l. | 0 | 65 | 131 |
| $k_1$ $h^{-1}$ | 0,95 | 1,16 | 1,38 |

On peut écrire $k_1 = k'_0 + k'_2$ 

avec $k'_0$ = constante de vitesse en absence d'aldéhyde benzoïque.

$= k_0 + k_{(Et_3N)}\left[Et_3\ N\right]$

et $k'_2$ = pente de la droite $k_1 = f\left(\left[\text{  }\right]\right)$

$\simeq 3,1$ l. mole$^{-1}$ h$^{-1}$.

Cette valeur est sensiblement identique à celle qu'on obtient dans le cas de l'aldéhyde benzoïque seul (3,0 $h^{-1}$ $mole^{-1}$) ; on a donc :

$$k'_2 = k_{(\bigcirc\!\!-CHO)}$$

$$\text{d'où} \qquad k_1 = k_0 + k_{(Et_3N)}\left[Et_3\ N\right] + k_{(\bigcirc\!\!-CHO)}\left[\bigcirc\!\!-CHO\right]$$

DISCUSSION.

Ces résultats mettent en évidence l'activité catalytique des complexes solubles et permettent d'affiner la loi cinétique. En présence de diverses bases de Lewis et d'un excès de chlorure ferrique, on a :

$$V = \left(k\left[Fe\ Cl_3\right]_d + k_{B_1}\left[B_1\right] + k_{B_2}\left[B_2\right]\ldots\right)\left[Cl_3\ C - CH_2\ Cl\right]$$

Nous avons pu mesurer la constante de vitesse $k_B$ relative à chacune des bases de Lewis étudiées. Nous obtenons le classement suivant, par ordre d'activité décroissante (Tableau IX).

Tableau IX

| Base de Lewis | $k_B$ en 1. $mole^{-1}$ $h^{-1}$ |
|---|---|
| Triéthylamine | 3,6 |
| Aldéhyde benzoïque | 3,0 |
| Benzonitrile | 2,5 |
| Diméthyl formamide | 2,0 |
| Diméthyl acétamide | 1,8 |
| Acétophénone | 1,7 |
| Acide acétique | 1,7 |
| Acide benzoïque | 1,0 |
| Méthyl isobutyl cétone | 1,0 |
| Acétate d'éthyle | 0,8 |

Activité catalytique de diverses bases de Lewis.

On constate que les bases fortes (triéthylamine, diméthylformamide ...) ont une bonne activité catalytique. Dans tous les cas , cette activité catalytique reste faible par rapport à celle du chlorure ferrique dissous non complexé pour lequel on a : $k = 49\ 1.\ mole^{-1}h^{-1}$

Toutefois, en utilisant des concentrations élevées en complexe, il est possible d'augmenter considérablement la vitesse de déshydrochloration du tétrachloréthane-1112. De plus, alors qu'en absence de base la vitesse est imposée par la solubilité du chlorure ferrique, elle pourra, en présence de base, être choisie à volonté en fonction de la concentration utilisée. Ce résultat sera particulièrement précieux pour la conduite d'une unité industrielle.

Cette activité catalytique des complexes solubles peut être expliquée à partir de la structure que nous avons proposée (page 34 ) structure qui fait intervenir des molécules de solvant au niveau de la première sphère de coordination. L'activation du tétrachloréthane-1112 pourra en effet se faire selon un équilibre du type :

$$(FeCl_2B_2S_x)^+,(FeCl_4)^- + Cl_3C\text{-}CH_2Cl \rightleftarrows \left(FeCl_2B_2(Cl_3C\text{-}CH_2Cl)S_{x-1}\right)^+,(FeCl_4)^- + S$$

Remarque :

Si les complexes n'admettaient pas de molécules de solvant au niveau de la première sphère de coordination, il ne serait pas possible de rendre compte de l'activation du tétrachloréthane-1112 d'une façon satisfaisante. Le type d'activation proposé pour la chloration du trichloréthylène ( 2 ) et qui s'écrirait ici :

$$Fe\,Cl_3\,B + Cl_3\,C - CH_2\,Cl \rightleftarrows Fe\,Cl_3(Cl_3\,C - CH_2\,Cl) + B$$

est en désaccord avec les résultats expérimentaux. Cet équilibre sera d'autant plus fortement déplacé vers la droite que la base de Lewis sera plus faible . Les bases de Lewis les plus faibles devraient donc avoir l'activité catalytique la plus forte ; ce qui n'est pas observé.

-oOo-

# BIBLIOGRAPHIE

1 - H. HILL, E.L. DANCE
Brevet U.S. 1952, 2 593 451.

2 - Y. GARRO
Thèse Docteur-Ingénieur, Marseille, 1971.

-oOo-

* CHAPITRE III :

# PROPOSITION D'UN MECANISME.

## 1 - RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS.

Nous avons vu, dans l'introduction, qu'il est généralement admis que l'activation du chlorure d'alkyle correspond à la formation d'un complexe avec l'acide de Lewis : $R - Cl : M X_n$

Nous avons montré que la réaction de déshydrochloration, en présence de chlorure ferrique, est une réaction de catalyse homogène.

Nous avons, en outre, mis en évidence l'activité catalytique des complexes solubles du type 1 : 1 entre le chlorure ferrique et diverses bases de Lewis.

L'étude de la structure du chlorure ferrique en solution dans le tétrachloréthane-1122, en présence de bases de Lewis et d'un excès de chlorure ferrique, a permis de mettre en évidence les diverses espèces satisfaisant à l'équilibre :

$$Fe_2\ Cl_6\ B_2\ S_x \quad \rightleftharpoons \quad (Fe\ Cl_2\ B_2\ S_x)^+,\ (Fe\ Cl_4)^-$$

Nous pensons que l'activation du tétrachloréthane-1112 se fait par un échange de ligande sur le chlorure ferrique, suivant un schéma du type :

$$(FeCl_2B_2S_x)^+,\ (FeCl_4)^- + Cl_3C\text{-}CH_2Cl \rightleftharpoons \left(FeCl_2B_2(Cl_3C\text{-}CH_2Cl)S_{x-1}\right)^+, (FeCl_4)^- + S$$

Rappelons, par ailleurs, que seuls les polychloréthanes qui possèdent le groupement trichlorométhyle sont déshydrochlorés et que l'ordre de réactivité est :

Trichloréthane-111 > Tétrachloréthane-1112 > Pentachloréthane

-oOo-

## 2 - PROPOSITION D'UN SCHEMA REACTIONNEL.

Les divers résultats cinétiques nous permettent de proposer le schéma réactionnel suivant :

$$Fe\,Cl_{3\,solide} + x\,S \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} Fe_2\,Cl_6\,S_x$$

$$Fe_2\,Cl_6\,S_x \overset{K_2}{\rightleftharpoons} (Fe\,Cl_2\,S_x)^+ , (Fe\,Cl_4)^-$$

$$Fe_2\,Cl_6\,S_x + T_4\,D \overset{K_3}{\rightleftharpoons} Fe_2\,Cl_6\,(T_4\,D)\,S_{x-1} + S$$

$$(Fe\,Cl_2\,S_x)^+ , (Fe\,Cl_4)^- + T_4\,D \overset{K_4}{\rightleftharpoons} \left(Fe\,Cl_2\,(T_4\,D)\,S_{x-1}\right)^+ , (FeCl_4)^- + S$$

$$\text{✡}\quad Fe_2\,Cl_6\,(T_4\,D)\,S_{x-1} \xrightarrow{k_0} Fe_2\,Cl_6\,S_{x-1} + Tri + H\,Cl$$

✡ Cette étape constitue l'étape lente de la réaction catalysée par l'espèce moléculaire.

$$\text{✱}\quad \left(Fe\,Cl_2\,(T_4\,D)\,S_{x-1}\right)^+ , (Fe\,Cl_4)^- \xrightarrow{k_1} (Fe\,Cl_2\,S_{x-1})^+ , (Fe\,Cl_4)^- + Tri + HCl$$

✱ Cette étape constitue l'étape lente de la réaction catalysée par l'espèce paire d'ions.

$$\text{▲}\quad Fe_2\,Cl_6\,S_{x-1} + S \longrightarrow Fe_2\,Cl_6\,S_x$$

$$\text{▲}\quad (Fe\,Cl_2\,S_{x-1})^+ , (Fe\,Cl_4)^- + S \longrightarrow (Fe\,Cl_2\,S_x)^+ , (Fe\,Cl_4)^-$$

▲ Etapes rapides qui n'interviennent pas dans le calcul des équations cinétiques.

$T_4\,D$ = Tétrachloréthane-1112 (tétrachloréthane dissymétrique).

Tri = Trichloréthylène.

Remarque :

Les équilibres 3 et 4 représentent l'interaction du chlorure ferrique avec un chlore du groupement trichlorométhyle du tétrachloréthane-1112. Pour les interactions par l'autre chlore, le tétrachloréthane-1112 est identifié au solvant S.

L'expression de la vitesse est donnée par :

$$V = k_0 \left[Fe_2Cl_6 (T_4 D) S_{x-1}\right] + k_1 \left[\left( Fe Cl_2 (T_4 D) S_{x-1}\right)^+, (Fe Cl_4)^-\right]$$

Nous avons essayé d'exprimer cette vitesse en fonction des concentrations en chlorure ferrique dissous et en tétrachloréthane-1112. Pour simplifier les calculs nous appelerons :

A = concentration en $Fe_2Cl_6 S_x$

$\beta$ = " " $(Fe Cl_2 S_x)^+, (Fe Cl_4)^-$

C = " " $Fe_2Cl_6 (T_4D) S_{x-1}$

D = " " $\left(Fe Cl_2 (T_4 D) S_{x-1}\right)^+ , (Fe Cl_4)^-$

E = " totale en chlorure ferrique dissous = $\left[Fe Cl_3\right]_d$.

F = " en tétrachloréthane-1112

Il nous faut calculer : $C = f(E, F, K_1, K_2, K_3, K_4)$

$D = f(E, F, K_1, K_2, K_3, K_4)$

Les équations de départ sont les suivantes :

Bilan matière.

① $1/2\ E = A + \beta + C + D$

Equilibres.

② $\beta = K_2 A$

③ $C = K_3 A F$

④ $D = K_4 \beta F$

En portant la valeur $\beta$ de l'équation ② dans l'équation ④, on obtient le système :

$$① \quad 1/2\ E = A + \beta + C + D$$

$$② \quad \beta = K_2\ A$$

$$③ \quad C = K_3\ A\ F$$

$$⑤ \quad D = K_2\ K_4\ A\ F$$

En portant les valeurs de $\beta$, C et D dans l'équation ①, on obtient :

$$1/2\ E = A + K_2 A + K_3\ A F + K_2\ K_4\ A F$$

$$\text{d'où} \qquad A = \frac{1/2\ E}{(1 + K_3 F) + K_2 (1 + K_4 F)}$$

En reportant cette valeur dans les équations ③ et ⑤, on a :

$$C = \frac{1/2\ K_3\ E\ F}{(1 + K_3 F) + K_2 (1 + K_4 F)}$$

$$D = \frac{1/2\ K_2\ K_4\ E\ F}{(1 + K_3 F) + K_2 (1 + K_4 F)}$$

L'expression de la vitesse est donc donnée par :

$$V = \frac{k_0\ K_3 + k_1\ K_2\ K_4}{2\Big(1 + K_3 (T_4 D) + K_2\big(1 + K_4 (T_4 D)\big)\Big)} \left[Fe\ Cl_3\right]_d \left[T_4 D\right]$$

Nous avons vu, au cours de l'étude de solubilité, que les groupements mono ou dichlorométhyle, c'est-à-dire les molécules de solvants, forment des complexes plus stables que les groupements trichlorométhyle. Les constantes d'équilibre $K_3$ et $K_4$ seront donc très faibles, ces équilibres étant fortement déplacés vers la gauche. En première approximation on pourra donc écrire :

$$K_3 \ll 1 \qquad \text{et} \qquad K_4 \ll 1$$

La concentration maximale en tétrachloréthane-1112 étant de 2,47 moles/l. ; on peut écrire :

$$K_3 \left[T_4 D\right] \ll 1 \quad \text{et} \quad K_4 \left[T_4 D\right] \ll 1$$

L'expression de la vitesse peut donc être simplifiée ; on a :

$$V = \frac{k_0 K_3 + k_1 K_2 K_4}{2 (1 + K_2)} \left[Fe Cl_3\right]_d \left[T_4 D\right]$$

Ce résultat est en excellent accord avec les résultats expérimentaux. En effet, nous avons obtenu expérimentalement une loi cinétique de la même forme (page 53).

$$V = k \left[Fe Cl_3\right]_d \left[T_4 D\right]$$

EN PRESENCE DE BASE DE LEWIS, le schéma cinétique se complique sensiblement. Au schéma précédent, s'ajoutent les équilibres suivants :

$$Fe_2Cl_6 S_x + B \overset{K_5}{\rightleftharpoons} Fe_2 Cl_6 B_2 S_y + (x-y) S$$

$$Fe_2Cl_6 B_2 S_y \overset{K_6}{\rightleftharpoons} \text{complexe solide}$$

$$Fe_2 Cl_6 B_2 S_y \overset{K_7}{\rightleftharpoons} (Fe Cl_2 B_2 S_y)^+, (Fe Cl_4)^-$$

$$Fe_2 Cl_6 B_2 S_y + (z-2) B \overset{K_8}{\rightleftharpoons} Fe_2 Cl_6 B_z + y S$$

$$Fe_2 Cl_6 B_2 S_y + T_4 D \overset{K_9}{\rightleftharpoons} Fe_2 Cl_6 B_2 (T_4 D) S_{y-1} + S$$

$$(Fe Cl_2 B_2 S_y)^+, (FeCl_4)^- + T_4 D \overset{K_{10}}{\rightleftharpoons} \left(Fe Cl_2 B_2 (T_4 D) S_{y-1}\right)^+, (FeCl_4)^- + S$$

$$* \quad Fe_2 Cl_6 B_2 (T_4 D) S_{y-1} \xrightarrow{k_2} Fe_2 Cl_6 B_2 S_{y-1} + Tri + H Cl$$

* Cette étape constitue l'étape lente de la réaction catalysée par le complexe moléculaire soluble.

$$\left(Fe\,Cl_2\,B_2\,(T_4\,D)\,S_{y-1}\right)^+,\ (Fe\,Cl_4)^- \xrightarrow{k_3} (FeCl_2B_2S_{y-1})^+,\ (FeCl_4)^- + Tri + H\,Cl$$

★ Cette étape constitue l'étape lente catalysée par le complexe soluble sous forme de paire d'ions.

▲ $$Fe_2\,Cl_6\,B_2\,S_{y-1} + S \longrightarrow Fe_2\,Cl_6\,B_2\,S_y$$

▲ $$(Fe\,Cl_2\,B_2\,S_{y-1})^+,\ (Fe\,Cl_4)^- + S \longrightarrow (Fe\,Cl_2\,B_2\,S_y)^+,\ (Fe\,Cl_4)^-$$

▲ Etapes rapides qui n'interviennent pas dans le calcul des équations cinétiques.

L'expression de la vitesse est donné par :

$$V = k_0\left[Fe_2\,Cl_6\,(T_4\,D)\,S_{x-1}\right] + k_1\left[\left(Fe\,Cl_2\,(T_4\,D)\,S_{x-1}\right)^+,\ (Fe\,Cl_4)^-\right]$$

$$+ k_2\left[Fe_2\,Cl_6\,B_2\,(T_4\,D)\,S_{y-1}\right] + k_3\left[\left(FeCl_2B_2\,(T_4\,D)\,S_{y-1}\right)^+,\ (Fe\,Cl_4)^-\right]$$

Nous allons essayer d'exprimer cette vitesse en fonction des concentrations en chlorure ferrique dissous, en tétrachloréthane-1112 et en base de Lewis ajoutée. Pour simplifier les calculs nous appellerons :

G = concentration en $Fe_2Cl_6B_2\,S_y$

H = " " $(Fe\,Cl_2\,B_2\,S_y)^+,\ (Fe\,Cl_4)^-$

I = " " $Fe_2Cl_6B_2(T_4\,D)\,S_{y-1}$

J = " " $\left(Fe\,Cl_2\,B_2\,(T_4\,D)\,S_{y-1}\right)^+,\ (Fe\,Cl_4)^-$

K = " " complexe solide

L = " " $Fe_2\,Cl_6\,B_z$

M = " totale en base de Lewis ajoutée = $\left[B\right]_{int.}$

N = " en base de Lewis libre.

Les équations de départ sont les suivantes :

Bilan matière.

$$M = 2G + 2H + 2I + 2J + K + zL + N$$

$$1/2\ E = A + \beta + C + D$$

Equilibres.

$$\beta = K_2\ A$$

$$C = K_3\ A\ F$$

$$D = K_2\ K_4\ A\ F$$

$$G = K_5\ N^2\ A$$

$$H = K_7\ G$$

$$I = K_9\ G\ F$$

$$J = K_{10}\ H\ F$$

$$K = K_6\ G$$

$$L = K_8\ G\ N^{(z-2)}$$

Nous allons essayer de simplifier la résolution de ce système dans quelques cas particuliers.

a) Chlorure ferrique en excès.

- Cas des bases de Lewis qui augmentent, mole à mole, la solubilité du chlorure ferrique.

Dans ce cas, la base introduite est entièrement complexée. Elle forme ainsi un complexe de stœchiométrie 1 : 1.

On a donc : $N = L = K \simeq 0$

Le système d'équations simplifié peut se résoudre et on obtient :

$$A = \frac{1/2\ E}{(1 + K_3 F) + K_2 (1 + K_4 F)}$$

$$G = \frac{1/2\ M}{(1 + K_9 F) + K_7 (1 + K_{10} F)}$$

De même que précédemment, on peut faire l'approximation :

$K_3 F \ll 1$ et $K_9 F \ll 1$

$K_4 F \ll 1$ et $K_{10} F \ll 1$

L'expression de la vitesse devient alors :

$$V = \frac{k_0 K_3 + k_1 K_2 K_4}{2 (1 + K_2)} \left[Fe\ Cl_3\right]_d \left[T_4\ D\right] + \frac{k_2 K_9 + k_3 K_7 K_{10}}{2 (1 + K_7)} \left[B\right]_{int.} \left[T_4\ D\right]$$

avec : $\left[Fe\ Cl_3\right]_d = E =$ concentration en chlorure ferrique libre dissous (non complexé par B).

Ce résultat est en excellent accord avec les résultats expérimentaux . En effet, nous avons obtenu expérimentalement une loi cinétique de la même forme (page 64).

$$V = k \left[Fe\ Cl_3\right]_d \left[T_4\ D\right] + k_B \left[B\right]_{int.} \left[T_4\ D\right]$$

Rappelons que d'après les résultats de solubilité, la concentration en chlorure ferrique libre dissous, est indépendante de la concentration en base de Lewis ajoutée.

- <u>Cas des bases de Lewis qui forment, avec le chlorure ferrique, un complexe insoluble.</u>

Dans ce cas, on a :

$$G = H = I = J = L \simeq 0$$

On obtient le même système d'équation qu'en absence de base de Lewis ; on a donc :

$$V = \frac{k_0 K_3 + k_1 K_2 K_4}{(1 + K_2)} \left[Fe\,Cl_3\right]_d \left[T_4\,D\right]$$

La vitesse est indépendante de la quantité de solvant donneur B ajoutée. Ce résultat est bien vérifié par l'expérience.

b) Bases de Lewis en excès.

Dans ce cas, comme nous avons pu le constater expérimentalement, il y a un défaut de chlorure ferrique à l'état solide , l'équilibre 1 ne sera donc plus vérifié . La base étant bien meilleur ligande que les solvants chlorés, l'équilibre 8 sera fortement déplacé vers la droite et l'ensemble des équilibres entre les espèces présentes en solution régressera vers la formation d'une espèce du type $Fe_2\,Cl_6\,B_z$ . Un excès de solvant donneur déplacera donc les molécules de solvant chloré de la première sphère de coordination ; l'espèce obtenue devient alors catalytiquement inactive.

Ceci est en parfait accord avec l'expérience. En effet, dans tous les cas, nous constatons qu'un excès de base de Lewis inhibe la catalyse .

Ainsi, ce schéma réactionnel nous permet de rendre compte de l'ensemble de nos résultats cinétiques, il ne permet pas toutefois d'expliquer les différences observées entre les réactivités des divers polychloréthanes. Pour rendre compte de ces différences, il nous semble intéressant de considérer les mécanismes possibles pour l'étape lente du schéma cinétique proposé.

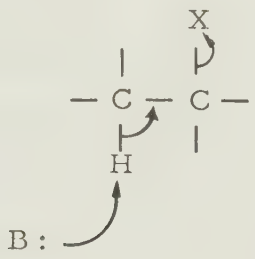
-oOo-

## 3 - PROPOSITION D'UN MECANISME.

### 3.1 - Généralités.

Les mécanismes de la réaction de $\beta$-élimination en solution ont été surtout étudiés dans le cas de l'action de substances basiques. Ils sont recensés dans de nombreux traités de chimie organique (1 - 6).

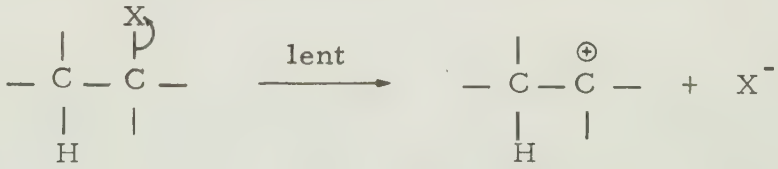
Formellement, cette réaction peut être schématisée de la façon suivante :



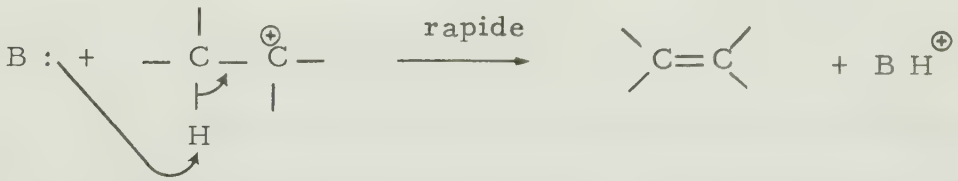
Les divers mécanismes connus diffèrent uniquement par l'ordre de départ des deux groupes H et X.

#### 3.1.1. Mécanisme $E_1$.

C'est un mécanisme unimoléculaire au cours duquel le groupe X part en premier. On a une ionisation lente du substrat :

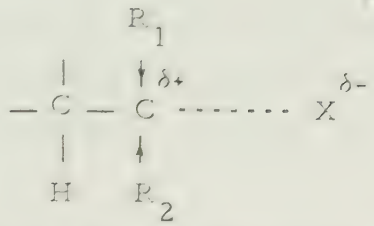


suivie par un départ rapide d'un proton assisté par une molécule de base :



Cette réaction dont l'étape lente est formellement la même que celle d'un processus $S_N1$ est fortement influencée par la stabilité du carbocation intermédiaire. Elle est accélérée par des substituants $R_1$ et $R_2$

qui stabilisent l'état de transition :

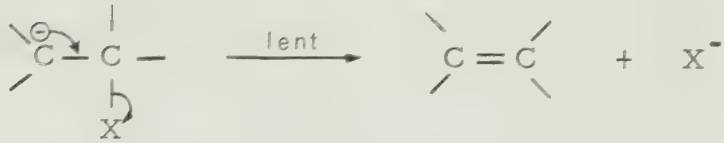


Elle est , en outre, favorisée par le pouvoir dissociant du solvant. Elle peut toutefois se produire dans les solvants non dissociants par l'intermédiaire de paires d'ions (1).

### 3.1.2. Mécanisme $E_{1c}B$.

Dans ce mécanisme le proton est arraché dans un prééquilibre rapide :

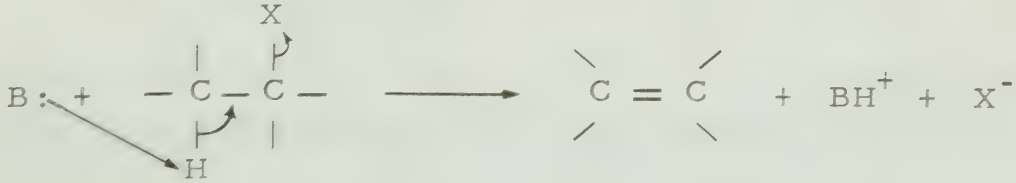
Le carbanion ainsi formé perd ensuite le groupe X au cours de l'étape lente :



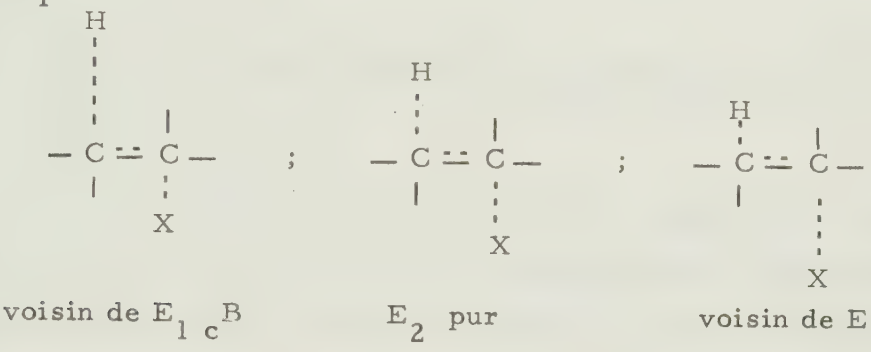
Ce type de mécanisme est rarement rencontré. Il ne se produit que si le carbanion est fortement stabilisé et si le groupe X est un mauvais groupement partant. Il n'a été mis en évidence, par des études d'échanges de deutérium (7 , 8), que dans quelques cas particuliers.

### 3.1.3. Mécanisme $E_2$ .

Il s'agit d'un mécanisme bimoléculaire au cours duquel les deux groupes H et X partent simultanément :



C'est le mécanisme le plus couramment rencontré. En fait, le synchronisme parfait qui correspond dans l'état de transition à un degré d'avancement identique de la rupture des deux liaisons est relativement rare. On peut aller d'un état de transition voisin de $E_{1\,c}B$ à un état de transition voisin de $E_1$ (1, 9)



voisin de $E_{1\,c}B$ $E_2$ pur voisin de $E_1$

On obtient, suivant les cas, l'oléfine la plus ramifiée selon l'orientation de Zaytzeff ou, au contraire, l'oléfine la moins ramifiée selon celle d'Hoffmann.

Remarque.

La déshydrochloration des polychlorures d'alkyle par les bases, qui est directement reliée à la force de la base (10, 11), se fait suivant un mécanisme $E_2$.

Dans la déshydrochloration des polychloréthanes par $Ca(OH)_2$, SUZUKI (12) a obtenu l'ordre de réactivité suivant (tableau I).

Tableau I

| Ordre de réactivité décroissante | Substrat | Produit |
|---|---|---|
| ↓ | Pentachloréthane | Perchloréthylène |
| | Tétrachloréthane-1122 | Trichloréthylène |
| | Trichloréthane-112 | Chlorure de vinylidène |
| | Tétrachloréthane-1112 | Trichloréthylène |
| | Trichloréthane-111 | Chlorure de vinylidène |
| | Dichloréthane-12 | Chlorure de vinyle |
| | Dichloréthane-11 | Chlorure de vinyle |

Réactivité des polychloréthanes dans le cas de la déshydrochloration par les bases (12).

On constate , compte tenu de l'effet électroattracteur des chlores, que cet ordre de réactivité décroîssant correspond à l'ordre d'acidité décroîssant du proton éliminé. De plus, avec le trichloréthane-112, on obtient l'oléfine qui correspond au départ de l'hydrogène le plus acide.

### 3.2 - Déshydrochloration des polychloréthanes en présence de chlorure ferrique.

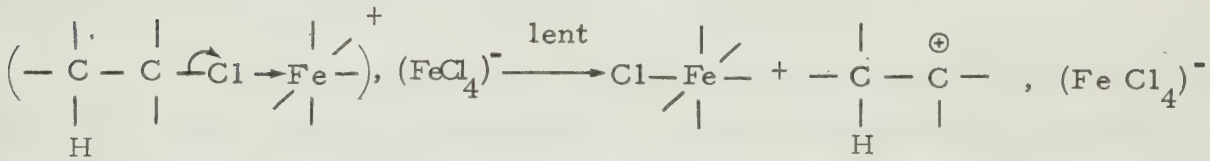
Dans ce cas, la réaction est due à une attaque électrophile par le chlorure ferrique. Nous avons vu dans l'introduction que l'étape initiale de la réaction correspond à la formation d'un complexe suivant un équilibre rapide du type :

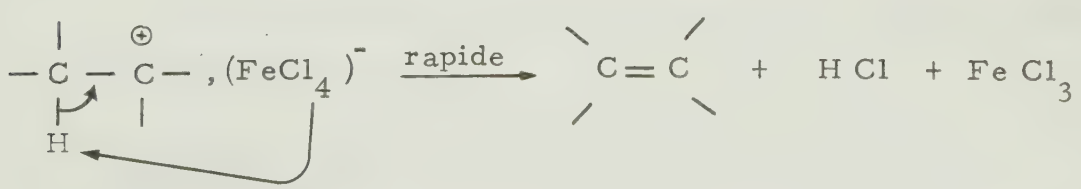
$$R - Cl + M X_n \rightleftharpoons R - Cl \rightarrow M X_n$$

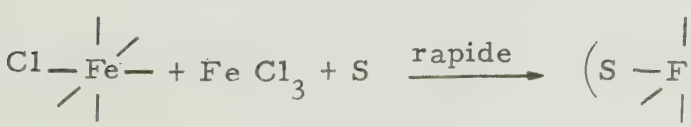
Le schéma cinétique adopté montre en outre que, pour rendre compte de la vitesse de réaction, l'élimination doit se faire au cours d'une étape lente unimoléculaire.

Notre raisonnement est effectué, à titre d'exemple, sur le cas des paires d'ions ; nous envisageons essentiellement deux types de mécanismes :

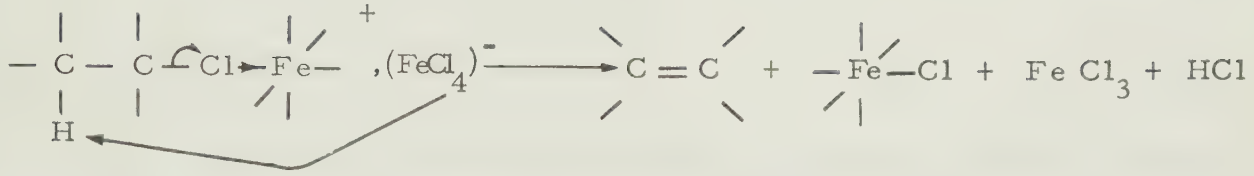
- Mécanisme $E_1$ .



- Mécanisme $E_2$ .



Le mécanisme $E_{1\,c}B$ peut être raisonnablement exclu car il n'a généralement lieu qu'en présence de base forte et à partir de substrats particuliers .

Relation entre ces mécanismes et la réactivité des divers polychloréthanes.

- Mécanisme $E_2$.

Nous avons vu que la déshydrochloration des polychloréthanes par les bases se fait suivant un mécanisme $E_2$ et que leur réactivité est directement reliée à l'acidité de l'hydrogène éliminé. Dans le cas qui nous intéresse ici, nous avons formellement le même mécanisme bien que les substrats portent des groupes partants plus volumineux ; nous devrions donc obtenir le même ordre de réactivité , modulé toutefois par la constante d'équilibre qui rend compte de la formation du substrat activé par le catalyseur.

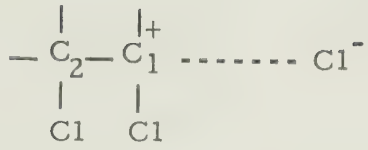
Le tétrachloréthane symétrique devrait donc, d'après ce mécanisme, avoir une réactivité supérieure à celle du tétrachloréthane dissymétrique. Nous avons , en fait, obtenu l'ordre inverse de réactivité.

Ce mécanisme $E_2$ qui est en désaccord avec les résultats expérimentaux peut donc être rejeté.

- Mécanisme $E_1$ .

Nous avons vu que pour ce type de mécanisme, la réactivité est directement reliée à la stabilisation de l'état de transition positivement

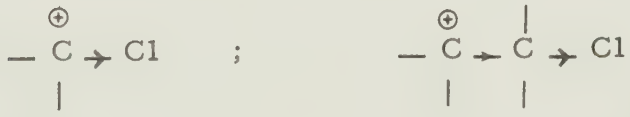
chargé :



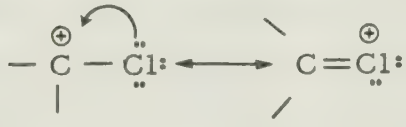
Dans le cas des polychloréthanes, il faut donc étudier l'influence des chlores portés par les carbones 1 et 2 sur la stabilité du carbocation.

Rappelons que le chlore peut agir par deux effets opposés :

- Un effet inducteur électroattracteur qui déstabilisera le carbocation :



- Un effet mésomère donneur qui stabilisera le carbocation :

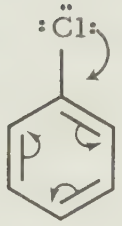


On peut envisager, en outre, l'intervention d'un " effet $\alpha$ "

qui facilite la formation du carbocation en assistant le départ du groupement libérable.

L'ensemble de ces effets a été plus particulièrement étudié dans la chimie des composés aromatiques. Dans ce cas, l'effet inducteur du chlore est supérieur à son effet mésomère . En effet, dans les réactions de substitution aromatique électrophile, le chlorobenzène est moins réactif que le benzène. L'effet mésomère est toutefois mis en évidence par l'orientation

en ortho et para du chlore (13).



L'influence du chlore sur la stabilité des carbocations a été essentiellement étudiée dans le cas des réactions de substitution nucléophile $S N_1$ (14 - 16).

Il ressort de ces diverses études que :

- Un chlore qui est directement porté par le carbocation a un effet stabilisateur.

Ceci a été mis en évidence pour la première fois par OLIVIER et WEBER (14) au cours de l'étude de l'hydrolyse des $\alpha$ mono, di et tri chloro toluène dans des solutions acétone-eau à 50 % en présence de soude. L'hydrolyse du monochlorure est une réaction bimoléculaire, la vitesse dépend fortement de la concentration en ions hydroxyde. Le dichlorure est hydrolysé plus rapidement et avec une vitesse indépendante de la concentration en ions hydroxyde. Le trichlorure réagit encore plus rapidement, la vitesse de réaction est, ici aussi, indépendante de la concentration en ions hydroxyde.

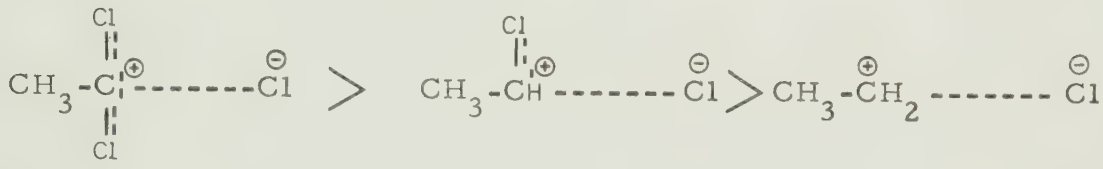
Dans tous les cas, comme il a été montré par BENSLEY et KONHSTAM (16), chaque atome de chlore supplémentaire contribue à diminuer l'énergie d'activation de l'hydrolyse.

Ces résultats indiquent donc qu'en présence du groupe phényle, les second et troisième atomes de chlore, quand ils sont présents, fournissent des électrons à l'atome central de la réaction et de cette façon favorisent l'ionisation du premier atome de chlore.

De même, GOULD (4) explique l'effet accélérateur des chlores dans les réactions $S N_1$ par la stabilisation de l'état de transition.

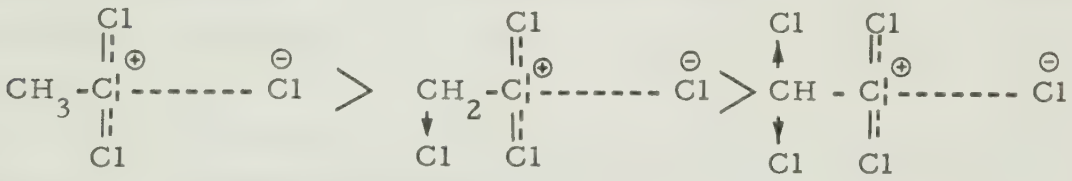
Ainsi, quand le chlore est directement lié au carbocation, son effet mésomère donneur (+ E) est supérieur à son effet inducteur électro-attracteur (-I) ; on a une stabilisation du carbocation et donc une accélération de la réaction.

On peut écrire l'ordre de réactivité décroissant :

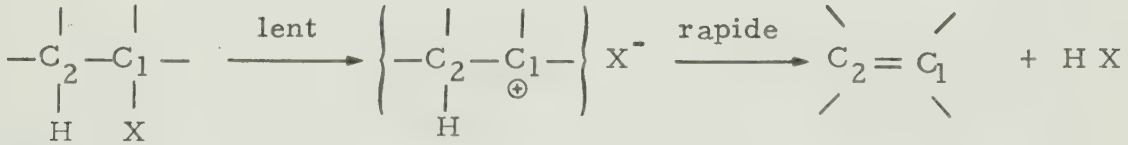


- <u>Un chlore qui n'est pas directement porté par le carbocation a un effet déstabilisateur.</u>

Dans ce cas, l'effet donneur par mésomérie est nul, en plus, " l'effet $\alpha$ " reste faible devant l'effet inducteur électroattracteur. Le chlore déstabilise le carbocation et retarde donc sa formation (4) . On a l'ordre décroissant de stabilité :



Ces résultats qui sont connus pour les réactions $S_N1$ ont été dernièrement mis en évidence dans les réactions $E_1$ en phase gazeuse qui s'effectuent suivant un mécanisme identique à celui des réactions $E_1$ en solution (17 - 21) :



INGOLD (3) indique, en effet, que dans cette réaction un atome de chlore en position $C_1$ a un effet accélérateur alors qu'un atome de chlore en position $C_2$ a un effet inhibiteur ; ces deux effets sont , de plus, comparables en valeur absolue.

Ainsi, d'après ces résultats, on devrait avoir pour une réaction d'élimination $E_1$ l'ordre de réactivité suivant (tableau II)

Tableau II

| | | |
|---|---|---|
| 1 | Trichloréthane-111 | |
| 2 | Tétrachloréthane-1112 | Dichloréthane-11 |
| 3 | Pentachloréthane | Trichloréthane-112 |
| 4 | Tétrachloréthane-1122 | |

Ordre théorique de réactivité des polychloréthanes dans le cas d'un mécanisme $E_1$ .

Le dichloréthane-11 et le trichloréthane-112 s'intercaleront entre le trichloréthane-111 et le tétrachloréthane-1122 suivant la valeur relative de la stabilisation par le chlore en 1 et de la déstabilisation par le chlore en 2 .

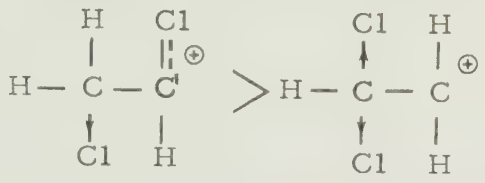
Cet ordre correspond bien à l'ordre obtenu expérimentalement dans le cas de la déshydrochloration des polychloréthanes par le chlorure d'aluminium (12) . On observe , en effet, l'ordre de réactivité suivant (tableau III).

Tableau III

| Ordre de réactivité décroissante | Substrat | Produit |
|---|---|---|
| 1 | Trichloréthane-111 | Chlorure de vinylidène |
| 2 | Tétrachloréthane-1112 | Trichloréthylène |
| 3 | Dichloréthane-11 | Chlorure de vinyle |
| 4 | Trichloréthane-112 | Dichloréthylène-12 |
| 5 | Pentachloréthane | Perchloréthylène |
| 6 | Tétrachloréthane-1122 | Trichloréthylène |
| 7 | Dichloréthane-12 | Chlorure de vinyle |

Ordre de réactivité des polychloréthanes dans le cas de la déshydrochloration par le chlorure d'aluminium (12).

Dans le cas du trichloréthane-112 on obtient le dichloréthylène-12 qui correspond à la formation du carbocation le plus stable :



Avec le chlorure ferrique qui est un acide de Lewis plus faible que le chlorure d'aluminium, seuls les polychloréthanes les plus réactifs sont déshydrochlorés ; on retrouve bien l'ordre de réactivité :

trichloréthane-111 > tétrachloréthane-1112 > pentachloréthane

La déshydrochloration du dichloréthane-11 et du trichloréthane-112 n'a vraisemblablement pas pu être étudié par suite de la limitation physique due à leur faible température d'ébullition :

- Température d'ébullition du dichloréthane-11 = 57° C.
- Température d'ébullition du trichloréthane-112 = 113° C.

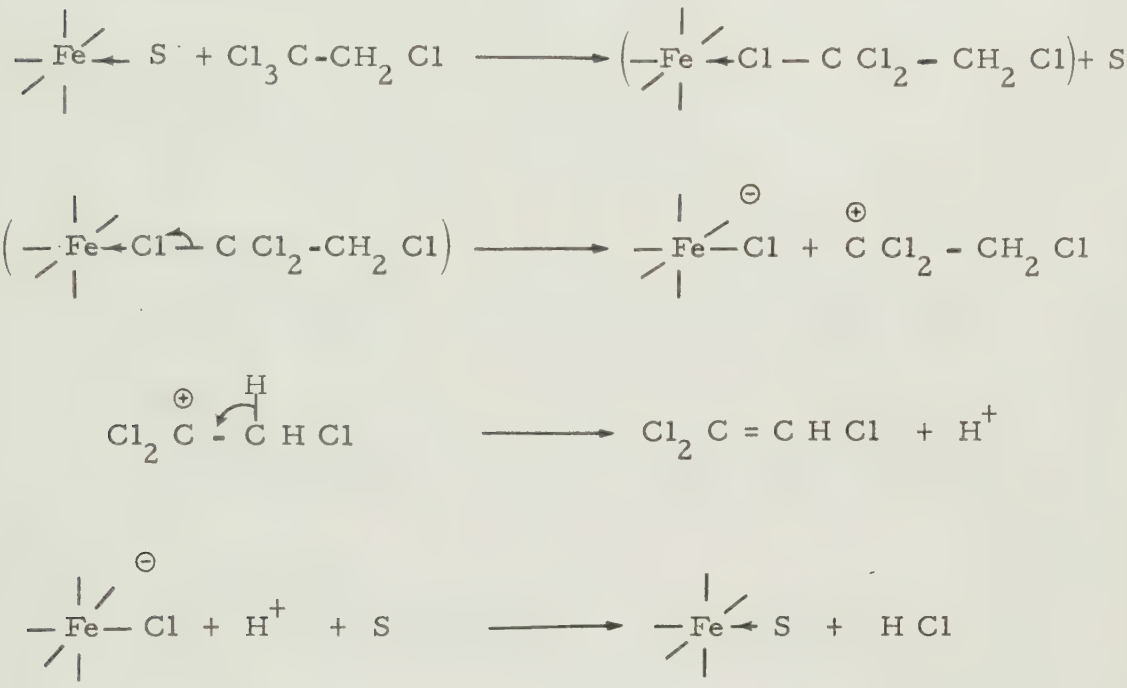
Rappelons, en effet, que la déshydrochloration du pentachloréthane n'est pas observée pour $T < 110°$ C.

Les grandes différences de réactivité observées entre les divers polychloréthanes sont, de plus, tout à fait compatibles avec ce mécanisme. En effet, en substitution nucléophile $S_N1$, un seul groupement méthyle qui stabilise l'état de transition multiplie la vitesse de réaction par un coefficient voisin de $10^4$ (3).

Dans le cas de l'hydrolyse $S_N1$ des $\alpha$ dichloro et $\alpha$ trichloro toluène où le phénomène est atténué par la stabilisation due au cycle benzénique, on obtient tout de même, une accélération de :

$$\frac{k_{(C_6H_5CCl_3)}}{k_{(C_6H_5CHCl_2)}} \simeq 50 \qquad (16)$$

L'ensemble de nos résultats est donc en parfait accord avec le mécanisme $E_1$ . L'activité du chlorure ferrique dans la réaction de déshydrochloration des polychloréthanes peut se schématiser :



-oOo-

# BIBLIOGRAPHIE


1 - J. MARCH
" Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms and Structure "
International student ed. , 1968.

2 - R. BRESLOW
"Organic reaction mechanisms "
W.A. Benjamin, Inc. , N.Y. 1969.

3 - C.K. INGOLD
" Structure and mechanism in organic chemistry "
Second edition, Cornell Univ. Press., Ithaca 1969.

4 - E.S. GOULD
" Mechanism and structure in organic chemistry "
Holt, Rinehart and Winston, N.Y. 1959.

5 - D.V. BANTHORPE
" Elimination Reactions "
Elsevier publishing company, N.Y. 1963.

6 - D.J. CRAM, G. HAMMOND
Organic Chemistry
Mc. Graw; Hill, Book company, inc. N.Y. 1959.

7 - J. HINE, R. WIESBOECK, R.G. GHIRARDELLI
J. amer. chem. Soc. 1961, 83, 1219.

8 - J. HINE, R. WIESBOECK, O.B. RAMSAY
J. amer. chem. Soc. 1961, 83, 1222.

9 - J.F. BUNNET
Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 1962, 1, 225.

10 - Brevet U.S. 1935, 2 111 043.

11 - C. CERCEAU, M. LAROCHE, B. BLOURY
Bull. Soc. chim. 1972, 2, 737.

12 - A. SUZUKI, H. IWATA, J. NAKAMURA
Kogyo Kagaku Zasshi 1966, 69, 1903.

13 - M.L. BIRD, C.K. INGOLD
J. chem. Soc. 1938, 918.

14 - S.C.J. OLIVIER, A.P. WEBER
Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1931, 53, 869.

15 - J. HINE, D.E. LEE
J. amer. chem. Soc. 1951, 73, 22.

16 - B. BENSLEY, G. KOHNSTAM
J. chem. Soc. 1956, 287.

17 - J.H.S. GREEN, A. MACCOLL, P.J. THOMAS
J. chem. Phys. 1953, 21, 178.

18 - A. MACCOLL, P.J. THOMAS
Nature 1955, 176, 392.

19 - A. MACCOLL
" The chemistry of alkenes ", chap. 3,
Ed. S. PATAI. Interscience publischers, London 1964.

20 - P.J. THOMAS
J. chem. Soc. 1959, 1192.
1961, 136.

21 - H.M.R. HOFFMANN, A. MACCOLL
J. amer. chem. Soc. 1965, 87, 3774.

-oOo-

## * CHAPITRE IV :

# PARTIE EXPERIMENTALE.

Dans cette dernière partie, nous allons présenter les différents dosages auxquels nous avons eu recours, ainsi que les appareillages et les modes opératoires que nous avons utilisés pour nos expériences.

## 1 - SOLVANTS ET PRODUITS.

Les solvants chlorés que nous avons utilisés ont été fournis gracieusement par l'usine de Saint-Auban de la Société RHONE-PROGIL. Avant utilisation, nous avons purifié ces différents solvants par distillation ; nous les avons ensuite séchés sur tamis moléculaire 4 Å.

Nous avons utilisé du chlorure ferrique Merck ou Matheson, Coleman et Bell ; c'est un produit obtenu par sublimation dont la teneur en $FeCl_3$ est supérieure à 99 %.

Les autres produits utilisés sont des produits courants de laboratoire, généralement Prolabo , qualité R.P..

-oOo-

## 2 - DOSAGES.

### 2.1 - Dosage de l'eau.

Nous avons effectué le dosage des traces d'eau par la méthode de Karl Fischer. Pour ce faire, nous disposions d'un appareil Métrohm, type $E_{408}$ A , série 5.

En présence de $Fe^{3+}$ , le dosage se complique car cet oxydant peut régénérer de l'iode à partir de l'iodure formé. Pour pouvoir effectuer le dosage, nous avons utilisé la méthode de GARRO (1) qui consiste à le complexer par de l'acide citrique.

### 2.2 - Dosage du chlorure ferrique.

Ce dosage est inspiré d'une méthode utilisée dans les laboratoires de contrôle de la Société RHONE-PROGIL ; c'est un dosage par oxydo-réduction.

$Fe^{3+}$ est d'abord réduit en $Fe^{2+}$ par du chlorure stanneux

$$2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

L'excès de chlorure stanneux est neutralisé par du chlorure mercurique qui est réduit en chlorure mercureux qui précipite.

$$SnCl_2 + 2\ HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$

$Fe^{2+}$ est réoxydé en $Fe^{3+}$ par une solution de bichromate de potassium de titre en fer connu :

$$Cr_2O_7^{2-} + {}_6Fe^{2+} + {}_{14}H^{+} \longrightarrow {}_2Cr^{3+} + {}_6Fe^{3+} + {}_7H_2O$$

Le diphénylamine sulfonate de baryum est utilisé comme indicateur de fin de réaction.

Pour effectuer ce dosage, nous avons suivi le mode opératoire proposé par GARRO (1).

-oOo-

## 3 - STRUCTURE DU CHLORURE FERRIQUE DANS LES SOLVANTS CHLORES.

### 3.1 - Mesures de solubilité.

Nous avons suivi le mode opératoire proposé par GARRO(1). Nous plaçons 200 ml de solvant dans un ballon bouché de 250 ml ; nous faisons un prélèvement en vue du dosage de l'eau. Nous ajoutons rapidement un excès de chlorure ferrique (environ 10 grs) et nous agitons pendant 1 heure. Nous laissons décanter 2 heures puis nous faisons une prise dans la partie claire pour doser le chlorure ferrique dissous. Le volume de cette prise est essentiellement fonction de la teneur en chlorure ferrique du milieu, il peut varier de 5 à 50 ml suivant les cas.

Pour la solubilité du chlorure ferrique en présence de différentes bases de Lewis, le mode opératoire est le même ; les quantités désirées de bases de Lewis sont ajoutées avec une seringue.

### 3.2 - Mesures conductimétriques.

Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé un conductimètre W T W . La cellule a été étalonnée avec une solution de K Cl.

### 3.3 - Mesures de la masse moléculaire moyenne des complexes 1 : 1 en solution dans le tétrachloréthane-1122.

Cette étude a été effectuée avec un osmomètre à tension de vapeur Knauer dont la cellule de mesure est thermorégulée à 60° C.

#### 3.3.1. Etalonnage.

L'appareil est étalonné avec des solutions de benzile de concentration connue dans le tétrachloréthane-1122 (Tableau I).

Tableau I

| Benzile - moles/l. | Réponse de l'osmomètre |
|---|---|
| 0 | 4 |
| 0,02 | 27,5 |
| 0,05 | 66,5 |
| 0,08 | 100 |

Etalonnage de l'osmomètre

### 3.3.2. Mesures.

Les mesures sont effectuées à partir de solutions de complexe 1 : 1 de concentration en poids connue. Ces solutions sont obtenues en saturant, en chlorure ferrique, du tétrachloréthane-1122 contenant des quantités connues de bases de Lewis.

Compte tenu de l'étalonnage précédent, la réponse de l'osmomètre permet de connaître la concentration en moles/litre de la solution et donc de calculer le poids moléculaire du soluté. Nos résultats sont rassemblés dans le Tableau II.

Tableau II

| Nature du complexe | $[FeCl_3 : B]$ gr/l. | Réponse de l'osmomètre | $[FeCl_3 : B]$ moles/l. | Poids moléculaire du complexe |
|---|---|---|---|---|
| $FeCl_3$ : (diméthylformamide) | 18,45 | 70 | 0,055 | 336 |
| $FeCl_3$ : (aldéhyde benzoïque) | 19,3 | 47 | 0,036 | 536 |
| $FeCl_3$ : (tétrahydrofuranne) | 19,5 | 59 | 0,046 | 424 |
| $FeCl_3$ : (Triéthylamine) | 18,7<br>20,8 | 44<br>50,1 | 0,033<br>0,038 | 567<br>540 |

Masse moléculaire moyenne des complexes solubles.

Remarque.

La réponse obtenue dans le cas des complexes avec l'acide acétique et l'acétonitrile n'est pas stable ; elle évolue rapidement au cours du temps. Il ne nous a donc pas été possible d'effectuer des mesures à partir de ces complexes.

## 3.4 - Mesures spectroscopiques des complexes en solution dans le tétrachloréthane-1122.

### 3.4.1. Spectres I.R.

- Etude qualitative.

L'appareil utilisé pour cette étude est un Perkin-Elmer 137 E. Nous avons travaillé avec une cellule de 25 $\mu$ d'épaisseur et avec des solutions de concentration voisine de 0,25 mole/l.

- Etude quantitative.

Pour cette étude, nous avons utilisé un appareil Perkin-Elmer, modèle 125, équipé d'une cellule de 39 $\mu$ d'épaisseur.

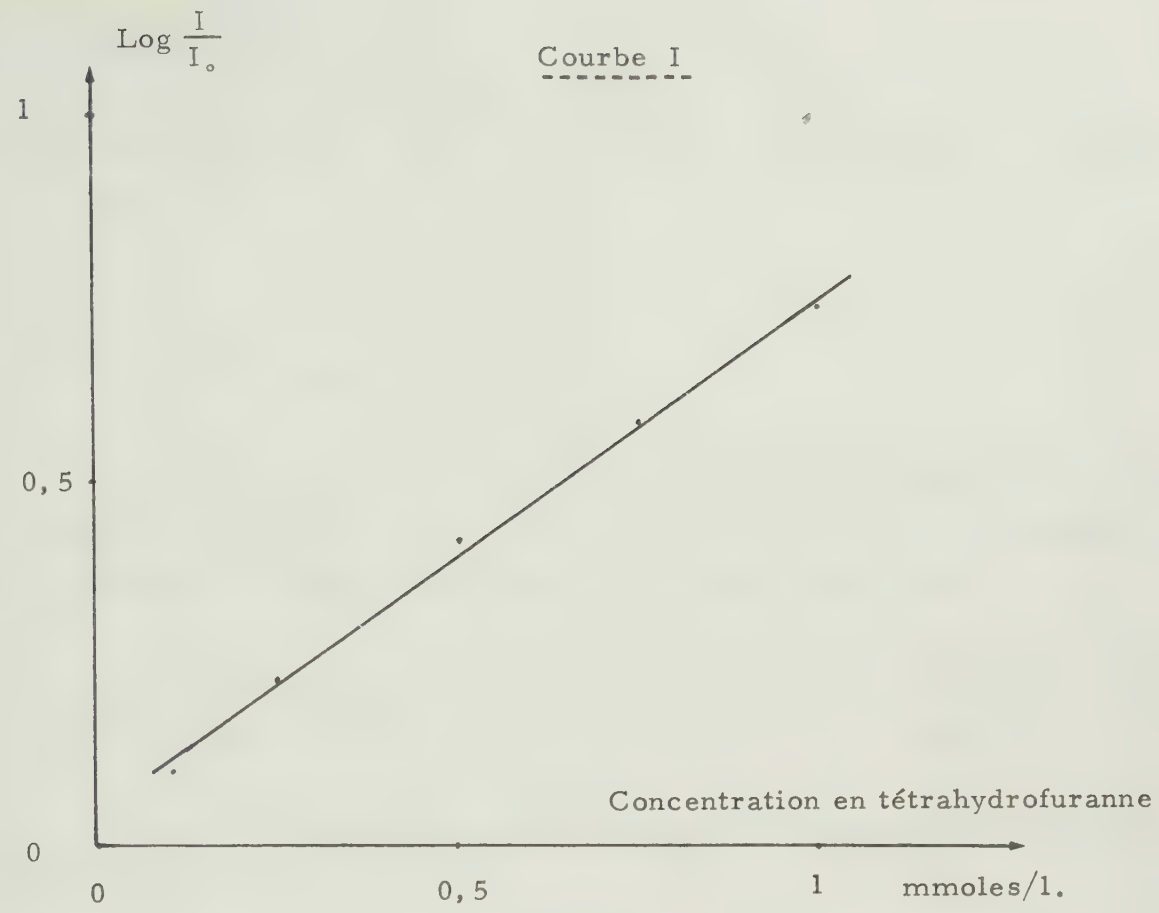
La complexation du tétrahydrofuranne, avec le chlorure ferrique, est visualisée en spectroscopie I.R. par la disparition de la bande de vibration $\nu_{c\text{-}o\text{-}c}$ à 1060 $cm^{-1}$.

Nous avons tout d'abord mesuré cette absorption pour diverses concentrations de tétrahydrofuranne dans le tétrachloréthane-1122 et en absence de chlorure ferrique (Tableau III, courbe I).

Tableau III

| THF moles/l. | $\log \frac{I}{I_o}$ |
|---|---|
| 1 | 0,74 |
| 0,75 | 0,58 |
| 0,5 | 0,42 |
| 0,25 | 0,23 |
| 0,1 | 0,10 |

Etalonnage du spectre I.R.




Etalonnage de la bande d'absorption $\nu_{c-o-c}$ du T H F.

Cette courbe peut être assimilée à une droite ; l'absorption à 1060 $cm^{-1}$ suit donc la loi de Beer-Lambert.

Nous avons ensuite préparé, par la méthode de saturation, une solution de tétrachloréthane-1122 contenant 0,25 mole/l de complexe 1 : 1 ( $FeCl_3$ : T H F). A cette solution, nous ajoutons divers excès de tétrahydrofuranne et nous mesurons le spectre I.R. ; compte tenu de la courbe d'étalonnage précédente , on peut déterminer la concentration en tétrahydrofuranne non complexé . Nos résultats sont rassemblés dans le Tableau IV.

Tableau IV

| $[FeCl_3$ : THF$]$ moles/l. | $[$THF$]$ excès moles/l. | $n = \frac{[THF]_{totale}}{[FeCl_3]}$ | $\log \frac{I}{I_0}$ | $[$THF$]_{libre}$ moles/l. |
|---|---|---|---|---|
| 0,25 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 0,25 | 0,25 | 2 | 0 | 0 |
| 0,25 | 0,50 | 3 | 0,21 | 0,24 |
| 0,25 | 0,75 | 4 | 0,35 | 0,42 |
| 0,25 | 1 | 5 | 0,50 | 0,64 |

Etude de la composition du complexe formé en présence d'un excès de tétrahydrofuranne.

Ces résultats indiquent (page 28 ) qu'en présence d'un excès de tétrahydrofuranne, on forme un complexe soluble de stœchiométrie globale 1 : 2 .

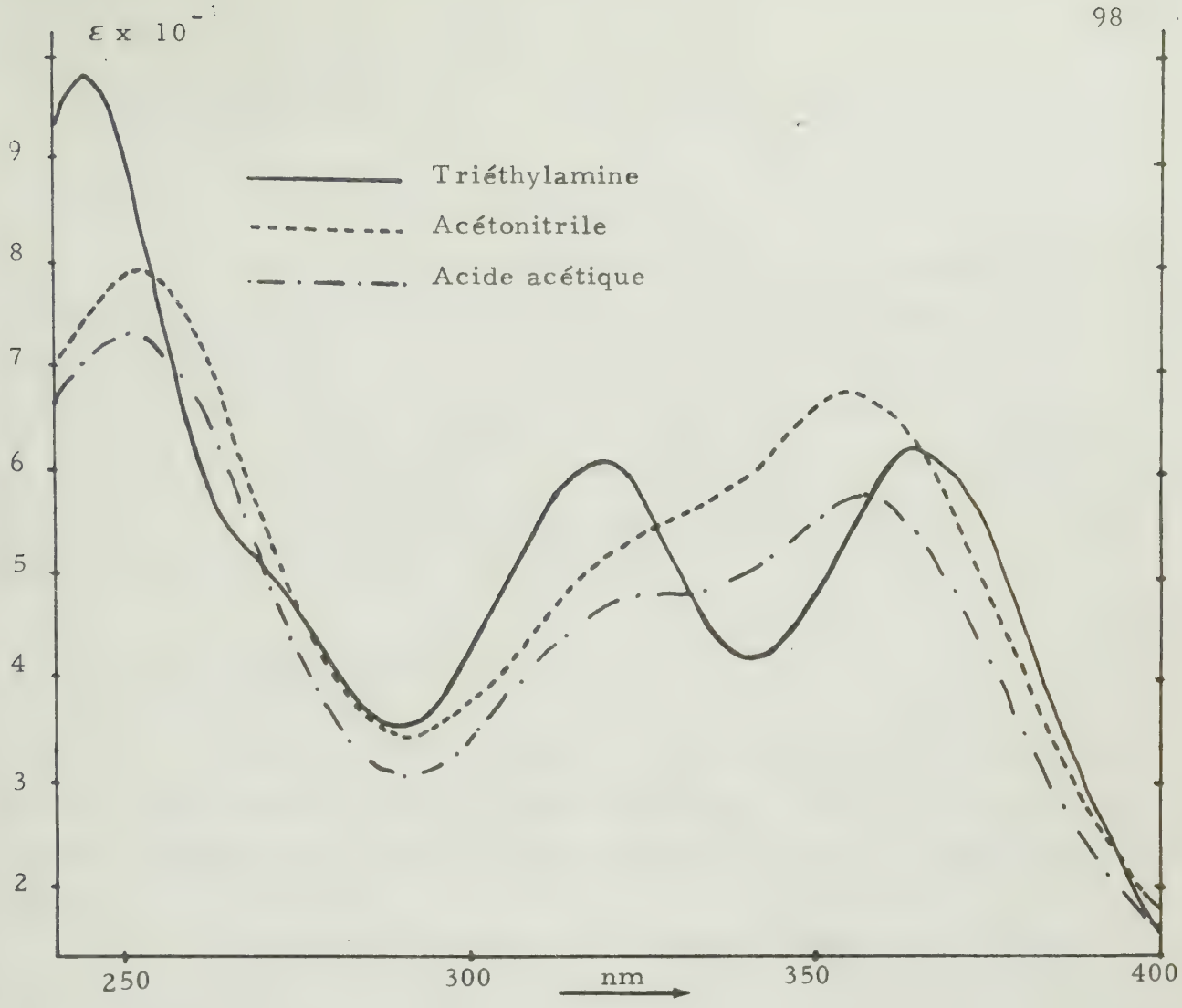
3.4.2 . Spectres U.V.

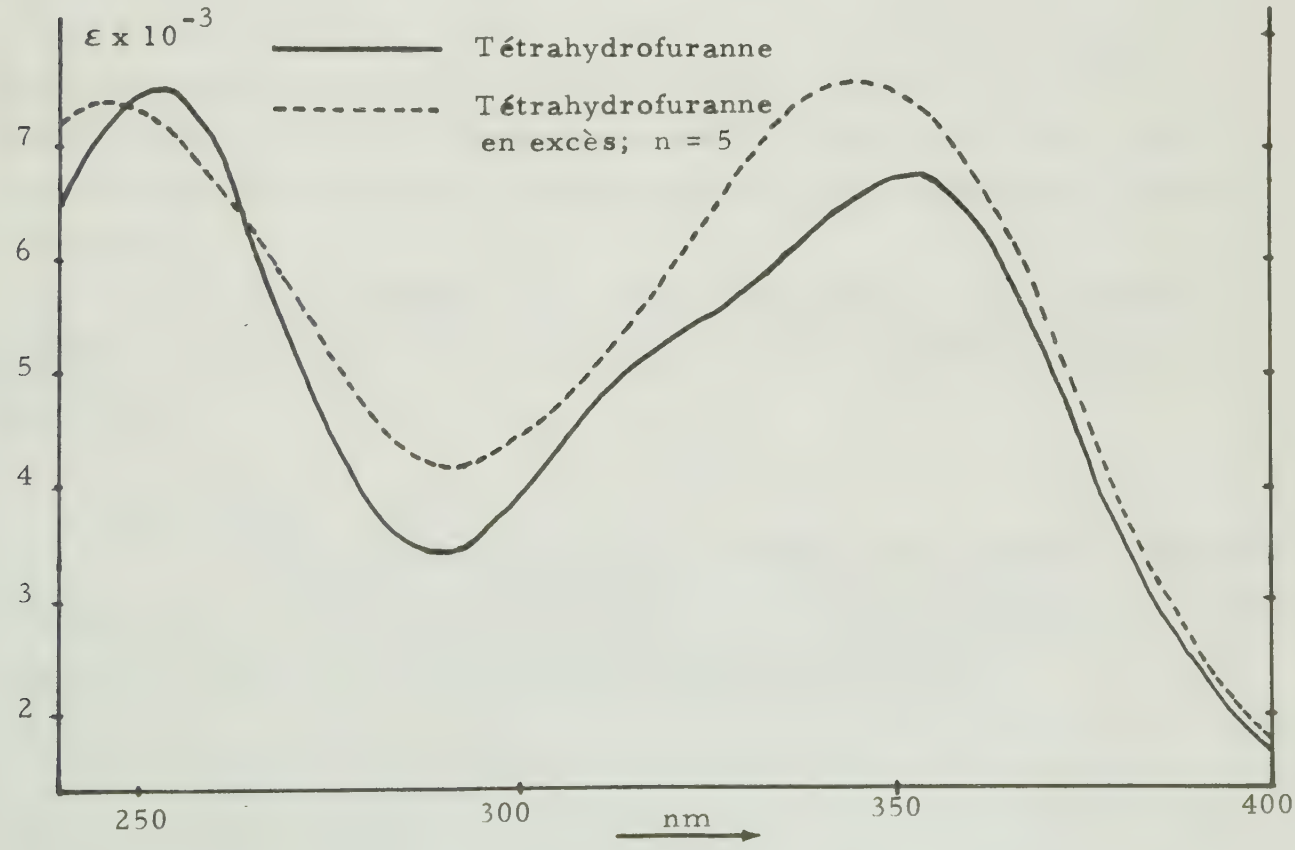
Cette étude a été effectuée pour des concentrations , exprimées en complexe 1 : 1 ($Fe Cl_3$ : B) , de $1,5\ 10^{-3}$ mole/l. avec un appareil Carry , modèle 14 équipé d'une cellule de 1 mm d'épaisseur.

La concentration de $1,5\ 10^{-3}$ mole/l. est obtenue par dilution, à partir d'une solution mère de concentration égale à 0,2 mole/l..

A titre d'exemple, les spectres obtenus avec divers complexes sont reportés page 98.

-oOo-


ε x 10⁻³
Triéthylamine
Acétonitrile
Acide acétique
9
8
7
6
5
4
3
2
250
300
nm
350
400


ε x 10⁻³
Tétrahydrofuranne
Tétrahydrofuranne
en excès; n = 5
7
6
5
4
3
2
250
300
nm
350
400

Spectres U.V.

## 4 - ETUDE CINETIQUE.

### 4.1 - Appareillage. (schéma page 100).

Nous avons utilisé un réacteur de 100 ml surmonté d'un réfrigérant qui est relié à la cellule de dosage d'acide chlorhydrique. Un bain thermorégulé permet de maintenir le mélange réactionnel à une température constante. L'acide chlorhydrique dégagé est absorbé dans un bécher contenant un litre d'eau permutée ; il est dosé en continu par une solution de Na OH 1 N. Cette neutralisation continue est contrôlée par l'intermédiaire d'un pHmètre Métrohm, type E 396.

### 4.2 - Mode opératoire.

On place dans le réacteur, les quantités voulues de chlorure ferrique, de tétrachloréthane-1122 (généralement 55 ml) et de bases de Lewis. Ce mélange est chauffé, puis maintenu à la température de réaction désirée.

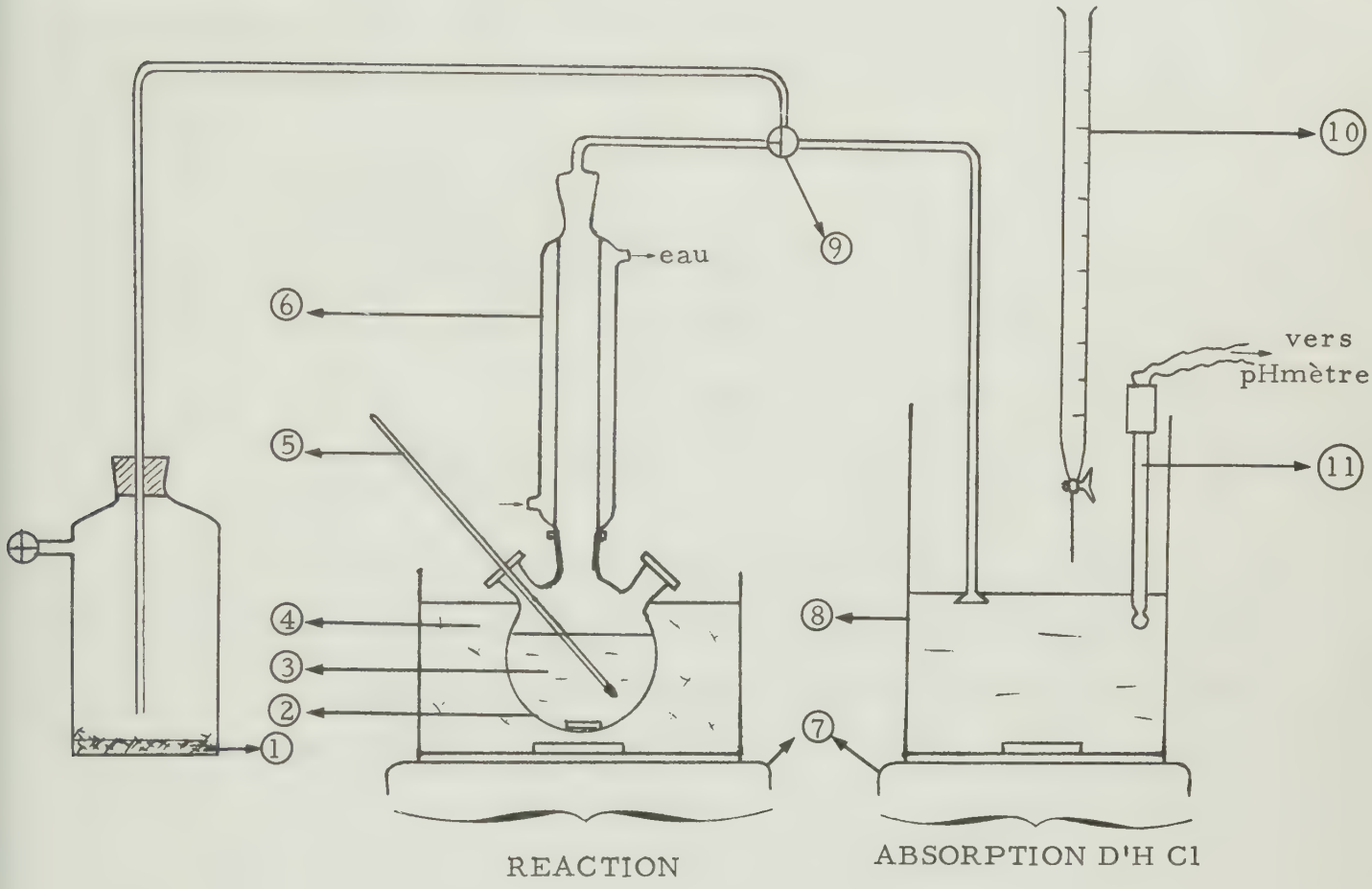
L'enceinte réactionnelle (réacteur + réfrigérant) qui était jusqu'à présent reliée à un piège à anhydride phosphorique est ensuite reliée à la cellule de dosage d'acide chlorhydrique. On introduit alors le tétrachloréthane-1112 (généralement 20 ml) et on suit l'évolution de la réaction en dosant l'acide chlorhydrique dégagé. La validité des résultats ainsi obtenus a été vérifiée par une étude de chromatographie en phase gazeuse du mélange réactionnel.

Les conditions de la réaction (température, concentration...) on été précisées, dans le chapitre II, pour chacune des études que nous avons effectuées.

Remarque.

Pour l'étude de l'ordre de la réaction par rapport au tétrachloréthane-1112, nous avons utilisé un réacteur de 250 ml avec 137 ml de tétrachloréthane symétrique et 50 ml de tétrachloréthane dissymétrique.

Schéma du montage utilisé pour les études cinétiques.




① Anhydride phosphorique.
② Réacteur.
③ Mélange réactionnel.
④ Bain d'huile thermorégulé.
⑤ Thermomètre.
⑥ Réfrigérant.
⑦ Agitateurs magnétiques.
⑧ Absorbeur d'H Cl.
⑨ Robinet à trois voies.
⑩ Burette de Na O H 1N.
⑪ Electrode de verre.

4.3 - Analyses chromatographiques en phase gazeuse.

Nous avons utilisé un appareil Hewlett-Packard , F.M. 700 à catharomètre, avec de l'hydrogène comme gaz vecteur, équipé d'une colonne de Carbowax 20 M imprégnée à 20 % sur brique pilée d'une longueur de 3 m. et de $\emptyset$ = 1/4 de pouce. Les analyses ont été effectuées dans les conditions suivantes :

- Débit gaz vecteur = 3,6 l/h.
- Température four injection = 180° C.
- " " détection = 200° C.
- " " colonne = 90° C.
- Volume injection = 1 $\mu$l

L'ordre d'élution des différents produits est le suivant : trichloréthylène, tétrachloréthane dissymétrique, tétrachloréthane symétrique.

Le tétrachloréthane symétrique qui est stable dans les conditions opératoires nous sert d'étalon interne.

## BIBLIOGRAPHIE

1 - Y. GARRO
Thèse Docteur-Ingénieur, Marseille 1971.

-oOo-

# *CONCLUSION

Dans la première partie de notre étude, nous avons précisé la structure du chlorure ferrique en solution dans le tétrachloréthane-1122. Nous avons montré qu'en présence d'un excès de chlorure ferrique la plupart des bases de Lewis forment un complexe soluble de stœchiométrie 1 : 1 satisfaisant à l'équilibre :

$$Fe_2\ Cl_6\ B_2\ S_x \rightleftharpoons (Fe\ Cl_2\ B_2\ S_x)^+\ ,\ (Fe\ Cl_4)^-$$

avec B = base de Lewis

S = solvant chloré.

Par ailleurs, un excès de base de Lewis conduit à des complexes de stœchiométrie supérieure. Leur composition ainsi que leur solubilité sont fonctions de la nature de la base.

Ces divers résultats nous ont permis de rendre compte de l'activité catalytique du chlorure ferrique dans la réaction de déshydrochloration des polychloréthanes. L'étude de cette réaction a fait l'objet de la deuxième partie de nos travaux.

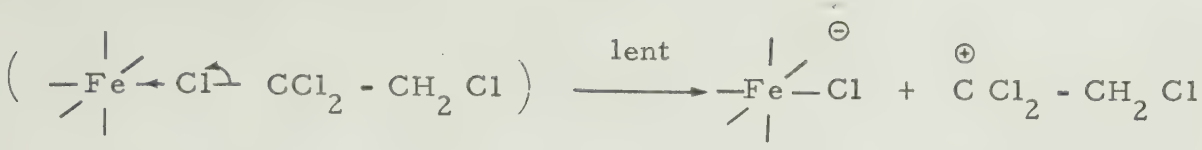
Nous avons montré qu'il s'agit d'une réaction de catalyse homogène. Nous avons en outre, fait ressortir le rôle complexe des bases de Lewis qui, selon qu'elles sont en excès ou en défaut par rapport au chlorure ferrique, inhibent ou activent la réaction.

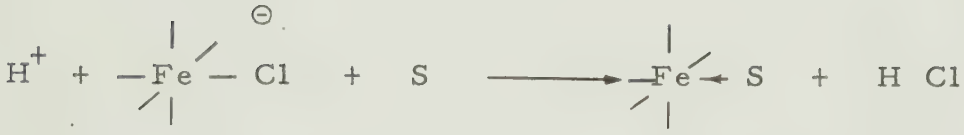
Nos résultats ont permis de mettre en évidence l'activité catalytique des complexes solubles de stœchiométrie 1 : 1. Cette activité a pu être expliquée à partir des résultats de structure précédents ; elle correspond à un échange de ligande du type :

$$(Fe\ Cl_2\ B_2\ S_x)^+\ ,\ (Fe\ Cl_4)^- + T_4\ D \rightleftharpoons \left(FeCl_2B_2\ (T_4\ D)\ S_{x-1}\right)^+\ ,\ (FeCl_4)^- + S$$

Par ailleurs, les différences de réactivité observées entre les divers polychloréthanes indiquent que l'étape d'élimination procède selon un

mécanisme de type $E_1$ :





Ainsi, l'association d'une étude de structure et d'une étude cinétique nous a permis de préciser le mode d'action du chlorure ferrique et de ses complexes dans la réaction de déshydrochloration des polychloréthanes. Contrairement à ce qui est généralement admis, nous avons montré que les bases de Lewis peuvent, dans certaines conditions, avoir un effet favorable sur la catalyse.

-oOo-

UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE
ET DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE

(AIX-MARSEILLE III)

*Centre de Saint-Jérôme*

---

Vu et permis d'imprimer le 6 janvier 1974

Le Vice-Président de l'Université

M. DUSSARDIER